KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜTAHYA-EMET BÖLGESİ TOPRAK, BİTKİ VE SULARINDA ARSENİK KİRLİLİĞİ VE RİSK KARAKTERİZASYONU

TUNA KARATAŞ

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜTAHYA-EMET BÖLGESİ TOPRAK, BİTKİ VE SULARINDA ARSENİK KİRLİLİĞİ VE RİSK KARAKTERİZASYONU

TUNA KARATAŞ

Doç. Dr. Nihat Hakan AKYOL
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Ahmet KARAKAŞ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Yrd. Doç. Dr. Cafer ÖZKUL
Jüri Üyesi, Dumlupınar Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.09.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübesini benimle paylaşan ve her konuda yardımlarını gördüğüm değerli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Nihat Hakan AKYOL'a, bilgi ve birikimleriyle bana yol gösteren ve çalışmamı tamamlamamda çok büyük katkıları olan değerli hocam Sayın Dr. Mert GÜNEY'e, özellikle arazi çalışmalarım sırasında bana çok yardımcı olan değerli hocam ve aynı zamanda proje yöneticisi Sayın Yrd. Doç. Dr. Cafer ÖZKUL'a ve Arş. Gör. Recep Uğur ACAR'a, yazım ve düzenleme aşamasında değerli fikirlerini benden esirgemeyen Dr. Josef V. DATEL'e, araştırma projesine fon sağlayan Dumlupınar Üniversitesi'ne, çalışmalarım sırasında bana direkt ve dolaylı olarak yardımları dokunan çok değerli çalışma arkadaşlarıma ve hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden asla esirgemeyerek yürüdüğüm bu yolda her zaman yanımda olan sevgili aileme teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Eylül-2017 Tuna KARATAŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 2
1.1. Çalışmanın Amacı 2
1.2. Çalışmanın Önemi 2
1.3. Çalışma Alanının Coğrafik Konumu 3
1.4. Çalışma Alanının İklimsel ve Meteorolojik Özellikleri 4
1.5. Çalışma Alanının Bitki Örtüsü 4
1.6. Çalışma Alanının Jeolojik Özellikleri 4
2. KURAMSAL TEMELLER 9
2.1. Potansiyel Toksik Element Olarak Ağır Metaller ve Metaloidler 9
2.2. Ağır Metal Zehirlenmesi 10
2.2.1. Akut zehirlenme 11
2.2.2. Kronik zehirlenme 11
2.3. Potansiyel Toksik Elementlerin Genel Özellikleri 11
2.3.1. Arsenik (As) 11
2.3.1.1. Dünyada ve Türkiye'de arsenik 12
2.3.1.2. Çevresel ortamlarda arseniğin kaynağı ve yayılımı 13
2.3.1.3. Toprak ve arsenik 14
2.3.1.4. Arseniğin kullanım alanları 14
2.3.1.5. Toksikolojik açıdan arsenik 15
2.3.2. Antimon (Sb) 16
2.3.3. Kadmiyum (Cd) 16
2.3.4. Krom (Cr) 17
2.3.5. Bakır (Cu) 17
2.3.6. Civa (Hg) 17
2.3.7. Nikel (Ni) 18
2.3.8. Kurşun (Pb) 18
2.3.9. Çinko (Zn) 19
3. MATERYAL VE METOD 20
3.1. Örnekleme Metodu 20
3.1.1. Toprak örnekleme metodu 20
3.1.2. Bitki örnekleme metodu 22
3.1.3. Su örnekleme metodu 24
3.2. Tane Boyu Analizi 27
3.3. pH Ölçüm Metodu 28
3.4. Toplam Organik Karbon Analizi (TOC) 29

3.5. X-ışını Kırınım Analizi (XRD) 30
3.6. Ağır Metal Analizi 30
3.7. Risk Karakterizasyonu Hesaplaması 31
3.8. Risk Karakterizasyonunda Değerlendirilen Maruziyet Türleri 32
3.8.1. İstem dışı toprak yutma yolu ile maruziyet 32
3.8.2. Toprak pika davranışı 32
3.8.3. Gıda ve su tüketimi yolu ile maruziyet 33
4. BULGULAR 34
4.1. Çalışma Alanında Arseniğin Kaynağı 34
4.2. Çalışma Alanında PTE Konsantrasyonları ve Karşılaştırılması 34
5. TARTIŞMALAR 43
5.1. Günlük Alım (CDI) 43
5.2. Risk Karakterizasyonu 44
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 46
6.1. Öneriler 48
KAYNAKLAR 49
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 54
ÖZGEÇMİŞ 55

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Çalışma alanının konumu 3
Şekil 1.2. Çalışma alanının genelleştirilmiş jeolojik haritası 6
Şekil 1.3. Stratigrafik kolon kesiti 7
Şekil 2.2. Ağır metal ve metaloidlerin çevredeki hareketi 10
Şekil 3.1. Tüm örneklerin Google Earth görüntüsü üzerindeki yerleri 21
Şekil 3.2. Çalışma alanından alınan bir toprak örneğinin yerinden bir görüntü 22
Şekil 3.3. Çalışma alanında bitki örneği alınan bir bahçeden görüntü 23
Şekil 3.4. Bitki örneklerinin etüvde kurutulma işleminden önceki görüntüsü 24
Şekil 3.5. Su örneği alınan bir nokta, halkın kullanımına açık su tulumbası 25
Şekil 3.6. Su örneği alınan bir nokta, halkın kullanımına açık bir çeşme 26
Şekil 3.7. Su örneği alınan bir akarsu, Emet çayı 26
Şekil 3.8. Toprak sınıflandırmada kullanılan üçgen diyagram 27
Şekil 3.9. Toprakların pH ölçümü için santrifüj kapları içerisinde hazırlanan süspansiyonlar 29
Şekil 4.1. As konsantrasyon dağılım haritası 36
Şekil 4.2. Çalışma alanında rastlanan orpiment ve realgar oluşumları 39
Şekil 4.3. a. As konsantrasyonu dağılım haritası, b. B konsantrasyonu dağılım haritası.. 40
Şekil 4.4. As-Fe ve As-Hg korelasyon analizi 41
Şekil 4.5. Ağır metal maruziyetinin sonucu olarak bölge halkında gözlenen cilt lezyonları 42

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Kütahya ili yıllık sıcaklık ve yağış ortalamaları 4
Tablo 2.1. As türlerinin pH durumuna bağlı olarak değişen bileşikleri 12
Tablo 3.1. Çalışma alanından alınan bitki örnekleri 23
Tablo 3.2. Çalışma alanından alınan yeraltı ve yüzey suyu örnekleri 24
Tablo 3.3. 10 adet toprağın tane boyu analizi sonuçları 27
Tablo 3.4. 18 adet toprak örneğinde ölçülen pH değerleri 29
Tablo 3.5. Toprak örneklerinin karbon analizi sonuçları 30
Tablo 4.1. Toprak örneklerine ait ağır metal analizi sonuçları 34
Tablo 4.2. Toprakta PTE'lerin ortalama değerleri 37
Tablo 4.3. Bitki örneklerinin ağır metal analizi sonuçları 37
Tablo 4.4. Bitkilerdeki As konsantrasyonunun diğer ülkelerle karşılaştırılması 38
Tablo 4.5. Su örneklerinin ağır metal analizi sonuçları 38
Tablo 5.2. Bireyler için kontak oranları (CR) ve maruziyet frekansları (EF) 44
Tablo 5.3. 1-6 yaş arası çocuk bireyler için risk karakterizasyonu 44
Tablo 5.4. 16-60 yaş arası yetişkin bireyler için risk karakterizasyonu 45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

µg	: Mikrogram
As	: Arsenik
As_2S_3	: Orpiment
AsH_3	: Arsine gazı
AsO_3^{3-}	: Arsenit
AsO_4^{3-}	: Arsenat
AsS	: Realgar
B	: Bor
$CaCl_2$	: Kalsiyum klorid
Cd	: Kadmiyum
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
DMAA	: Dimetilarsinik asit
FeAsS	: Arsenopirit
g	: Gram
Ge	: Germanyum
$H_2AsO_3^-$	: Dihidrojen arsenit
$H_2AsO_4^-$	: Dihidrojen arsenat
H_2O	: Su
H_3AsO_3	: Arsenous asit
H_3AsO_4	: Arsenik asit
$HAsO_3^{2-}$	: Hidrojen arsenit
$HAsO_4^{2-}$	: Hidrojen arsenat
HCl	: Hidroklorik asit
Hg	: Civa
HNO_3	: Nitrik asit
kg	: Kilogram
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MMAA	: Monometilarsonik asit
Ni	: Nikel
Pb	: Kurşun
Po	: Polonyum
Sb	: Antimon
Si	: Silisyum
Te	: Tellür
TMAO	: Trimetilarsine oksit
Zn	: Çinko

Kısaltmalar

AT	: Averaging Time (Averaj Maruziyet Zamanı)
ATSDR	: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Zehirli Maddeler ve Hastalıklar Cemiyeti Ajansı)
BW	: Body Weight (Vücut Ağırlığı)
C	: Concentration (Konsantrasyon)
CCME	: Canadian Council of Ministers of the Environment (Kanada Çevre Bakanlığı Kurulu)
CDI	: Chemical Daily İntake (Günlük Alım)
CF	: Convert Factor (Birim Dönüştürme Faktörü)
CR	: Contact Rate (Kontak Oranı)
ED	: Exposure Duration (Maruziyet Süresi)
EF	: Exposure Frequency (Maruziyet Frekansı)
HI	: Hazard Index (Tehlike İndeksi)
IARC	: International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (İndüktif olarak Birleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi)
PF	: Potential Factor (Potansiyel Faktör)
PTE	: Potential Toxic Element (Potansiyel Toksik Element)
RfD	: Reference Dose (Referans Değer)
TKKY	: Türkiye Toprak Kalitesi Yönetmeliği
TOC	: Total Organic Carbon (Toplam Organik Karbon)
U.K.EA	: Environmental Agency of United Kingdom (Birleşik Krallık Çevre Ajansı
U.S.EPA	: United States Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı)
USDA	: United States Department of Agriculture (Amerika Birleşik Devletleri Ziraat Departmanı)
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
XRD	: X-Ray Powder Diffraction (X-Işını Toz Kırınımı)

KÜTAHYA-EMET BÖLGESİ TOPRAK, BİTKİ VE SULARINDA ARSENİK KİRLİLİĞİ VE RİSK KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde topraklarda biriken ve sular yoluyla bitkilere de taşınarak insan sağlığını tehdit eden birçok farklı potansiyel toksik element (PTE) türleri bulunmaktadır. Kütahya'nın Emet bölgesi topraklarında en yaygın PTE'lerden biri olan arsenik (As) metaloidi konsantrasyonunun oldukça yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmanın amacı bölgede toprak, bitki ve sularındaki As metaloidinin detaylı olarak araştırılması, yüksek konsantrasyona sahip olan diğer PTE'lerin de (Sb, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) konsantrasyonlarının ölçülmesi ve oral maruziyet yolu ile risk karakterizasyonunun tamamlanmasıdır. Geçmişte yapılan çalışmalarda bölge halkında As kirliliğine ilişkin birçok farklı cilt lezyonları gözlenmiştir. Fakat bugüne kadar Emet bölgesinde bu konuyla ilgili insan sağlığı bakımından detaylı bir çalışma yapılmamıştır. Toprakta ölçülen As konsantrasyonu 22 ile 770 ppm arasında olup bitkilerde 700 ppb ve sularda da 730 ppb maksimum değerlerine kadar ulaşmaktadır. Çocuk bireyler için "toprak pika davranışı" ve "istemsiz toprak yutma", yetişkin bireyler için "istemsiz toprak yutma" senaryoları için tehlike endeksinin çoğu zaman 1'in üzerinde olduğu anlaşılmış olup As bakımından olası kanserojen risk değeri $1x10^{-6}$ limitini aşmaktadır. Bu çalışma ile birlikte, literatürde bu konudaki boşluk tamamlamış olup, elde edilen sonuçların da gelecekteki muhtemel iyileştirme projelerine de faydalı olabileceği bilinmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal, Arsenik, Risk Karakterizasyonu, Toksik, Toprak.

ARSENIC CONTAMINATION IN SOIL, PLANT AND WATERS AND ITS RISK CHARACTERIZATION IN EMET REGION, KUTAHYA

ABSTRACT

Recently, human health threated by many different types of potentially toxic elements (PTEs) accumulates in soil, and transports by waters to the plants. As one of the common PTEs, high value of arsenic (As) observed in soil in Emet region, Kutahya. The objectives of this study were to investigate As contamination in soil, plant and water and to assess PTEs concentrations (Sb, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) in the region. Further objective was also to complete the risk characterization on oral exposure pathways. According to previous studies, many different skin lesions related to As pollution were observed in the Emet region. However, there are limited studies regarding human health in this region. As concentration in soils are between 22 and 770 ppm, and reaches maximum 700 ppb in plant and 730 ppb in waters. Hazard index exceeded the 1 for children on soil pica behavior and involuntary soil ingestion, and adults on involuntary soil ingestion pathways; and the carcinogenic risk value exceed the $1x10^{-6}$ limit on many of exposure sites. As a result, current study will fill the gap in the literature, and results will also be useful for future prospective remediation process.

Keywords: Heavy Metal, Arsenic, Risk Characterization, Toxic, In Soil.

GİRİŞ

Ağır metal ve metaloidler, insan sağlığını küresel boyutlarda tehdit eden çevre kirletici türlerinin başında gelmektedir. Doğal yollarla veya endüstriyel faaliyetlerin sonucu olarak ortama katılan bu ağır metaller ve metaloidler, çevrede ve özellikle toprakta kolayca birikerek insan sağlığını tehdit eden kompleks yapılar oluşturmaları nedeniyle potansiyel toksik elementler (PTE) olarak tanımlanmaktadır (Freddo ve diğ., 2012).

Çeşitli organik bileşikler ve ağır metal ve metaloidlerden oluşan bu PTE'ler insan sağlığı için küresel çapta risklere sebep olmaktadır. Organik bileşiklerin aksine biyodegradasyona uğramadıklarından dolayı topraktaki ağır metal ve metaloid birikimi küresel boyutta kaygı teşkil eden kirlilik türlerinin başında gelmektedir (Dudka ve Miller, 1999).

Doğal yollarla veya insani faaliyetler etkisi altında oluşabilen PTE kaynaklı bu kirlilikten etkilenmiş olduğu öngörülen çevrede toprak, yeraltı-yer üstü suları ve bitkilerin ağır metal kirliliği bakımından detaylı olarak araştırılarak PTE'lerin türünün ve konsantrasyonunun tespit edilmesi; insan sağlığı bakımından risk karakterizasyonunun tamamlanması ve kirliliğin önlenmesi bakımından büyük önem taşımaktadır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışma Türkiye'nin Kütahya ilinin Emet ilçesi ve çevresindeki Neojen havzası üst topraklarında arsenik (As) kirliliğinin detaylı araştırılması, monitörlenmesi ve bölge halkı üzerindeki kanserojen olan ve kanserojen olmayan risklerin sayısallaştırılması; aynı zamanda seçilen diğer PTE'lerin de (kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), civa (Hg), nikel (Ni), kurşun (Pb), antimon (Sb), çinko (Zn)) toprak, bitki ve sulardaki konsantrasyonlarının belirlenmesi Türkiye Toprak Kirliliği Yönetmeliği'nce belirlenen limitlerle karşılaştırılması amacıyla yapılmıştır. Günümüze kadar Kütahya'nın Emet ilçesi ve çevresinde çevre kirliliğine neden olan jeojenik kökenli PTE'lerin tespit edilmesi ve bunların insan sağlığına etkisini inceleyen sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışma, bölgeye dair geçmişte yayınlanmış çalışmaların devamı niteliğinde olup, konuyla alakalı olarak da literatürde Emet Neojen havzası topraklarında bulunan As'in incelenmesi ve risk karakterizasyonunun tamamlanmasına ilişkin boşluğun doldurulması ve ileride uygulanması muhtemel kirletici giderim çalışmalarına da ışık tutması amaçlanmıştır.

1.2. Çalışmanın Önemi

Topraktaki PTE birikimleri insan sağlığı için küresel boyutta tehdit oluşturmaktadır. Emet ilçesi ve çevresinde geçmişte yapılan çalışmalarda bölgede As ve Sb minerallerine dair anomaliler tespit edilmiştir (Çolak ve diğ., 2003; Doğan ve diğ., 2007; Özkul ve diğ., 2015). Yine aynı bölgede geçmişte tamamlanmış olan çalışmaların ışığında bölge halkında kronik olarak ağır metal zehirlenmesiyle ilişkili sağlık sorunları kaydedilmiştir (Doğan ve diğ., 2005). Fakat bu konuyla ilgili olarak bölgede insan sağlığı bakımından daha önce yapılmış olan herhangi bir risk karakterizasyonu çalışması bulunmamaktadır. Bu sebeple bölgede yaşayan insanlar üzerindeki potansiyel sağlık risklerinin sayısal olarak ifade edilmesi bölge halkının sağlığı bakımından büyük önem taşımaktadır.

1.3. Çalışma Alanının Coğrafik Konumu

Çalışma alanı, kuzeyinde Bursa, kuzeydoğusunda Bilecik, doğusunda Eskişehir ve Afyon, güneyinde Uşak, batısında Manisa ve Balıkesir illeri ile sınırlanan, Ege Bölgesi'nde (İç Batı Anadolu) bulunan Kütahya ilinin, il merkezinin 60-65 km batısında yer almaktadır. Ortalama olarak 600 km^2'lik alana sahip olan çalışma alanının harita üzerindeki izdüşümü Şekil 1.1'deki gibidir.



Şekil 1.1. Çalışma alanının konumu

1.4. Çalışma Alanının İklimsel ve Meteorolojik Özellikleri

Bölge iklimi Ege, Marmara ve İç Anadolu arasında geçiş iklimi özelliği göstermektedir. Emet ilçesi ve çevresinde Eylül ayından itibaren hava sıcaklıkları hissedilir derecede azalır ve yağış dönemi başlar. Bölgede yıllık ortalama nem miktarı %60 civarında ve yıllık ortalama yağış miktarı 557 mm'yi bulmaktadır (Tablo 1.1).

Tablo 1.1. Kütahya ili yıllık sıcaklık ve yağış ortalamaları (URL-2)

KÜTAHYA	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	Yıllık
	Son İklim Periyoduna (1929 - 2016)												
Ortalama Sıcaklık (°C)	0,4	1,8	5	10	14,6	18,3	20,9	20,7	16,6	11,8	6,9	2,4	10,8
Ortalama En Yüksek Sıcaklık (°C)	4,6	6,5	10,7	16,2	21,1	25	28	28,4	24,5	19	12,7	6,5	16,9
Ortalama En Düşük Sıcaklık (°C)	-3,3	-2,5	-0,3	3,8	7,8	10,8	13	13	9,1	5,5	1,9	-1,2	4,8
Ortalama Güneşlenme Süresi (saat)	2,2	3,2	4,4	6,1	7,4	9,3	10,3	9,5	7,4	5,1	3,4	2,1	70,4
Ortalama Yağışlı Gün Sayısı	14,7	13,3	13	11,6	12	8	3,8	3,2	4,7	8,3	10	14,2	116,8
Aylık Toplam Yağış Miktarı Ortalaması (mm)	71,9	59,9	57,4	50,7	55,2	37,2	18,4	14,9	23,2	40,1	49,8	78,1	556,8

1.5. Çalışma Alanının Bitki Örtüsü

Çalışma alanının büyük bir bölümü çam ormanları ile kaplıdır. Yüksek kesimlerde ağırlıklı olarak karaçam ve meşe ağaçları bulunmaktadır. Ormanların eteklerinde bölge halkının "murt" adını verdiği bodur, çok dallı, geniş ve sert yapraklı ağaçlar görülür. Bölge halkı tarafından bölgenin ova ve düzlüklerinde en çok yetiştirilen tarım ürünleri; buğday, arpa, fiy, mısır, şeker pancarı ve çeşitli meyve ağaçlarıdır.

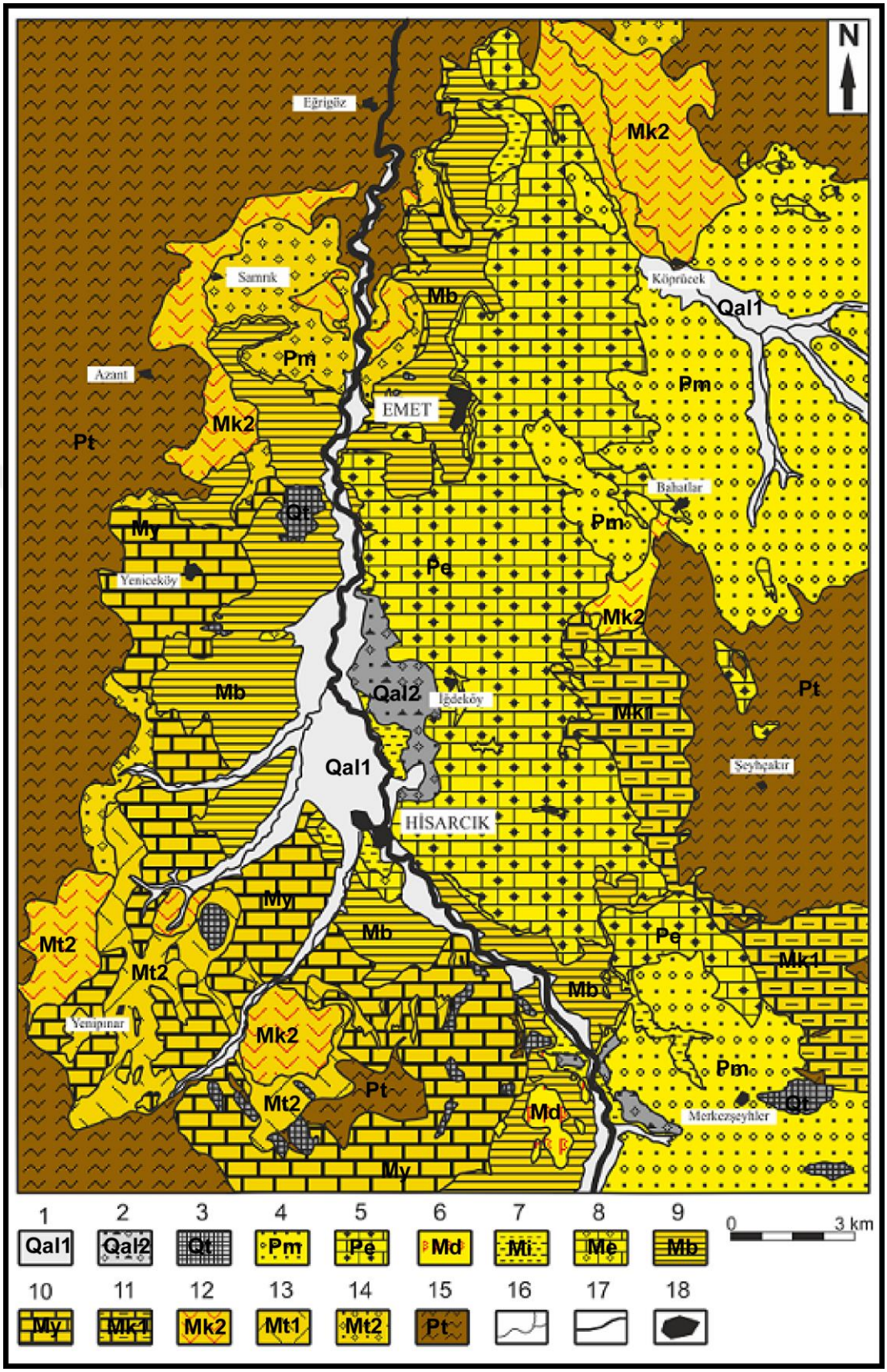
1.6. Çalışma Alanının Jeolojik Özellikleri

Emet havzası stratejik maden niteliğinde olan zengin bor madeni yataklarına sahiptir. Bu açıdan çalışma alanını ve yakın çevresini kapsayan bölgenin genel jeolojik

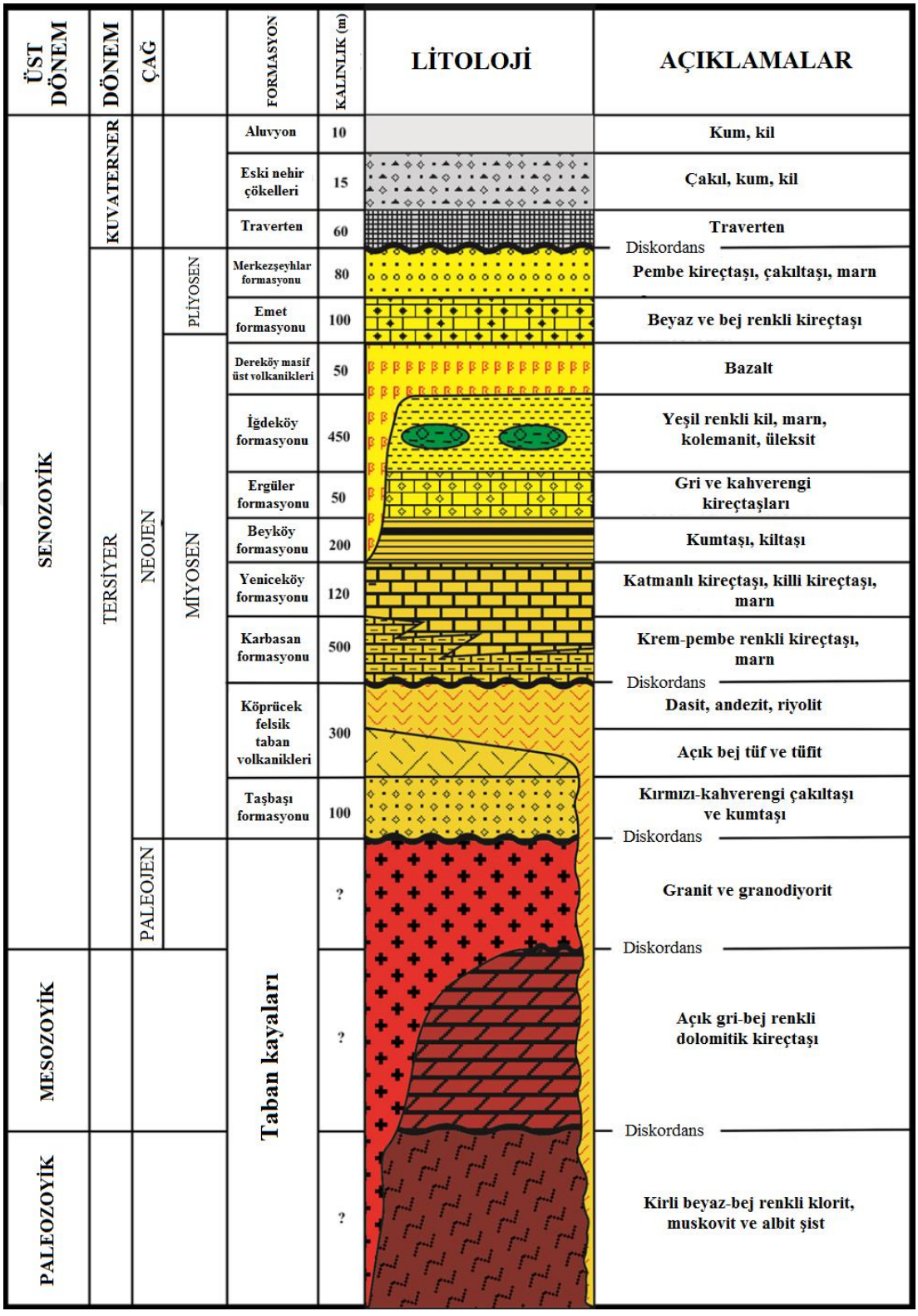
özellikleri birçok farklı araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda detaylı olarak sunulmuştur (Özpeker, 1969; Helvacı, 1977; Akdeniz ve Konak, 1979; Yalçın, 1984; URL-11; Özkul ve diğ., 2015). Bu tez çalışması kapsamında ise önceki çalışmalara ait genel jeolojik bulguların başlıca özellikleri bir özet halinde sunulmuştur. Çalışma alanının genel jeoloji haritası ve genelleştirilmiş stratigrafik kesiti sırasıyla Şekil 1.2 ve Şekil 1.3'te verilmiştir. Şekil 1.2'deki genelleştirilmiş jeolojik haritasının alt bölümünde gösterilen rakamların açıklamaları şu şekildedir; 1 Kuvaterner alüvyon; 2 Kuvaterner alüvyon (eski taraçalar); 3 Kuvaterner traverten; 4 Pliyosen pembe birimleri (Merkezşeyhler formasyonu); 5 Pliyosen üst kireçtaşları (Emet formasyonu); 6 Miyosen bazaltlar (Dereköy mafik üst volkanikleri); 7 Miyosen borat içeren killi birim (İğdeköy formasyonu); 8 Miyosen alt kireçtaşları (Ergünler formasyonu); 9 Miyosen kırmızı birimleri (Beyköy formasyonu); 10 Miyosen katmanlı kireçtaşları (Yeniköy formasyonu); 11 Miyosen masif kireçtaşları (Karbasan formasyonu); 12 Miyosen dasitleri (Köprücek felsik taban volkanikleri); 13 Miyosen tüf ve tüfit; 14 Miyosen bazal konglomera (Taşbaşı formasyonu); 15 Paleyozoyik metamorfikleri (Taban kayaları).

Emet havzası içerisinde yer alan çalışma alanın stratigrafik olarak temeli Paleozoyik yaşlı metamorfik kayaçlardan oluşmaktadır (Şekil 1.3). Metamorfik kayaçlar başlıca, mikaşist, kalkşist ve mermerlerden meydana gelmektedir. Paleozoyik yaşlı metamorfik temelin üzerinde ise Mesozoyik yaşlı kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşlarından oluşan örtü birimi yer almaktadır. Palezoyik yaşlı metamorfitler ve onları üzerleyen Mesozoyik yaşlı karbonatlı çökeller Paleosen yaşlı granitoyitik sokulum kayaçları tarafından kesilmektedirler.

Tüm bu Paleosen ve öncesi temel kayaçlar üzerinde Neojen yaşlı çökel ve volkanik kayaçlar yer almaktadır. Neojen yaşlı çökellerin tabanını kahverengi ve kırmızı renkli çakıltaşı ve kumtaşlarından oluşan çökeller oluşturmaktadır. Bölgedeki bor madeni yatakları da bu Neojen yaşlı birimler içerisinde gözlenmektedir. Ayrıca neojen çökelleri içerisinde volkanik kayaçlar geniş bir yayılım sunmakta olup; bazalt, andezit ve dasite kadar değişen geniş bir bileşim aralığına sahiptirler.



Şekil 1.2. Çalışma alanının genelleştirilmiş jeolojik haritası (Özkul ve diğ., 2015'den düzenlenmiştir)



Şekil 1.3. Bölgenin önemli litolojik birimlerini ve aralarındaki stratigrafik ilişkiyi gösteren jeolojik kolon kesiti (Özkul ve diğ., 2015'den düzenlenmiştir)

Emet Neojen havzası, Batı Anadolu'daki diğer Neojen havzalarına benzer biçimde, yaklaşık 600 km^2'lik bir alanı kapsayan bir playa göl birikimidir (Özkul ve diğ.,

2011). Paleozoyik-Mesozoyik yaşlı metamorfik temel üzerine diskordan olarak gelen playa gölü çökel havzası, Üst Miyosen yaşlı yarı derinlik volkanik karakterde magmatik aktivitelerin neden olduğu hidrotermal getirimler sonucunda oluşmuş olan ara tabakalı borat ve arseno-sülfür minerallerinin çökelmesi için uygun bir ortam oluşturmaktadır (URL-11). Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %72'si Emet ve çevresi başta olmak üzere Batı Anadolu Bölgesi'nde bulunmaktadır. Türkiye'deki bor rezervlerinin ise %50'den fazlası Emet-Hisarcık (Kütahya) Neojen havzasında yer almaktadır. Emet-Hisarcık havzasında günümüzde işletilmeye devam edilen mermer, demir ve bor çıkartılmakta olan 3 farklı maden işletmesi bulunmaktadır. Havzada As mineralleri, Şekil 1.3'deki genelleştirilmiş stratigrafik kesitte gösterildiği gibi Neojen birimlerdeki bor tuzu yataklarında cevher ve killer içerisinde ekonomik boyutta elde edilebilecek oranda orpiment (As_2S_3) ve realgar (AsS) oluşumu olarak kendini göstermektedir (URL-11).

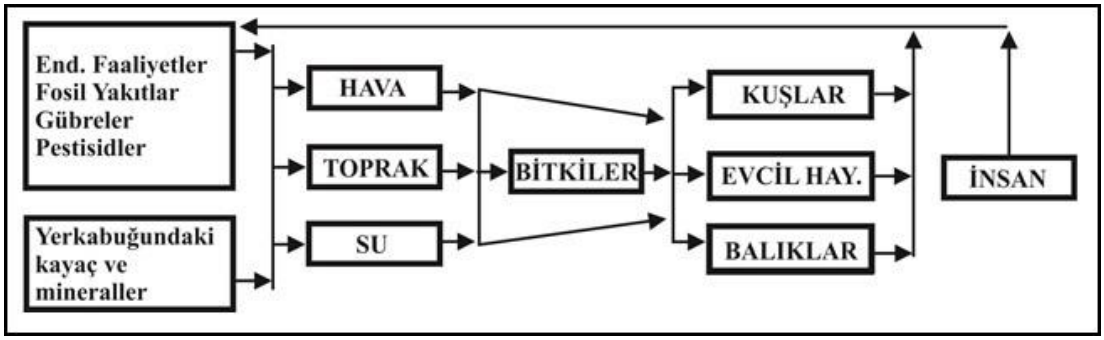
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Potansiyel Toksik Element Olarak Ağır Metaller ve Metaloidler

Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği gösteren ve kendine özgü bir parlaklığı olan, şekillendirmeye yatkın, katyon oluşturma eğilimi yüksek elementler metaller olarak adlandırılır. Atomik kütlesi 20'den fazla olan ve/veya yoğunluğu 5 g/cm^3'den daha büyük olan ve metalik özellik taşıyan elementler ise ağır metaller olarak adlandırılır (Heintz ve Reinhardt, 1996). Toprak kirliliğinde insanlarda sağlık sorunlarına sebep olan yaygın ağır metaller kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), civa (Hg), nikel (Ni), kurşun (Pb), çinko (Zn)'dur. Metaller ile kimyasal olarak tepkimeye girdiğinde ametal, ametaller ile kimyasal olarak tepkimeye girdiğinde metal gibi davranan elementler ise metaloid olarak adlandırılmaktadır. Antimon (Sb), arsenik (As), bor (B), germanyum (Ge), polonyum (Po), silisyum (Si) ve tellür (Te) yaygın olan metaloidlere örnektir. Toprakta ve bitkide birikebilen, yüzey ve yeraltı sularıyla taşınabilen bu PTE'ler çevrede doğal olarak (jeojenik) veya insan kaynaklı faaliyetlerin etkisinde (antropojenik) bulunabilmektedir. Toprakta, bitkilerde ve suda bulunabilen PTE'ler canlı organizmasına bir kere katıldıktan sonra orada birikir. Bu durum, insanlarda, depolanan ağır metalin türüne ve miktarına göre kanserojen olan veya kanserojen olmayan farklı sağlık sorunlarına sebep olmaktadır (Goyer ve Clarkson, 1996). Günümüzde yeryüzünde 10 milyondan fazla farklı alanlarda toprak kirliliği tespit edilmiş olup bu alanların %50'den fazlasının ağır metal ve metaloid kaynaklı toprak kirliliği vakası olduğu raporlanmıştır (He ve diğ., 2015).

Manto kaynaklı olan bu ağır metaller genel olarak yerkabuğundaki tektonik faaliyetler etkisinde meydana gelen hidrotermal aktivitelerin getirimleri ile yeryüzüne ulaşmaktadırlar (Özkul ve diğ., 2011). Ağır metal ve metaloidler bir kere yeryüzüne ulaştıktan sonra toprakta birikir, yeraltı ve yüzey sularıyla taşınır; kirlenmiş olan toprak, bitki, su ve hava yoluyla besin zincirine karışarak insan ve hayvan sağlığını tehdit eder (Şekil 2.1). Toprakta biriken bu ağır metal ve metaloidlerin insan sağlığı üzerindeki toksik etkilerinden dolayı dünyanın birçok

farklı yerleşim yerindeki insanlarda benzer sağlık problemleri gözlenmektedir (Abernathy ve diğ., 2003).



Şekil 2.2. Ağır metal ve metaloidlerin çevredeki hareketi (Haktanır ve Arcak, 1998)

İnsan kaynaklı faaliyetlerin etkisinde oluşan ağır metal ve metaloid kirliliğinin en yaygın sebepleri endüstriyel üretim tesisleri, maden işletmeleri kalıntıları, cevher üretim tesisleri, maden eritme sahaları, çevresel metal atıkları, hayvansal gübreler, tarımcılık faaliyetlerinde kullanılan pestisitler ve herbisitler, atık suyu ile sulama, kömür yakımı sonucu atmosfere salınan kalıntılar olarak sıralanabilir (Wuana ve Okieimen, 2011). Salınım sonucu çevreye sızan ağır metal ve metaloidler kaynağın bulunduğu ortamda kalmayıp mobilize olabilir, yeraltı ve yer üstü suları veya rüzgar etkisi gibi atmosferik koşulların etkisinde daha uzak mesafelere taşınabilir.

2.2. Ağır Metal Zehirlenmesi

İnsan vücudu çinko, bakır, demir, krom ve manganez gibi bazı ağır metallere az miktarda ihtiyaç duymaktadır (Higdon, 2003). Ancak bu elementler organizmaya daha fazla miktarda katıldıkları takdirde toksik etkiler gösterebilirler. Ağır metal ve metaloidler vücuda bir kez alındıktan sonra organizmalar üzerinde birikir, doku ve organları zedeler, alınan elementin türüne göre vücutta kanser etkisi de gösterebilir (Goyer ve Clarkson, 1996).

Vücuda alınan potansiyel toksik element miktarına göre temel olarak; akut zehirlenme, kronik zehirlenme olmak üzere 2 farklı zehirlenme yolu vardır.

2.2.1. Akut zehirlenme

Bir seferde yüksek dozda alım sonucu zehirlenme durumu akut zehirlenme olarak tanımlanmaktadır. Akut zehirlenmenin başlıca belirtileri alımdan sonra ilk 30 dakika içerisinde meydana gelen sindirim sistemi rahatsızlıkları, kusma, koma durumu görülebilir ve bazen ölümle sonuçlanabilir (Wang ve Mulligan, 2006).

2.2.2. Kronik zehirlenme

Kronik zehirlenme, belli periyotla az miktarda sürekli alımdan kaynaklanan zehirlenme türüdür. İlk etapta etki göstermez fakat belli bir süre sonra kalıcı zararlara sebep olmaktadır. Arseniğin kronik alımı daha çok anemi, lökopeni, cilt kanseri başta olmak üzere birçok temel kanser türüne yol açmaktadır (Wang ve Mulligan, 2006). 10 yıldan uzun süreli As maruziyeti başlıca cilt, mesane, akciğer, karaciğer, böbrek ve prostat kanserine yol açabilmektedir.

2.3. Potansiyel Toksik Elementlerin Genel Özellikleri

2.3.1. Arsenik (As)

Arsenik (As), yer kabuğunda bolluk sırasına göre 20. sırada bulunan, 33 atom numarasıyla metaloid (veya yarı metal) olarak tanımlanan bir elementtir. Hemen hemen her yerde iz element olarak bulunabilen As metaloidine özellikle çevresel ortamlarda sıkça rastlanmaktadır (Tong ve diğ., 2014). Mohs sertlik tablosuna göre elemental arseniğin sertlik derecesi 3,5 olup kaynama sıcaklığı 890°K'dir. Elemental haliyle metalik gri bir görünüme sahip olan As, doğada daha çok organik ve inorganik formlar halinde bulunur. −III, −I, 0, III, ve V olmak üzere 5 farklı oksidasyon düzeyine sahiptir. İnorganik As doğada yaygın olarak arsenit [As(III)] ve arsenat [As(V)] olmak üzere iki farklı formda bulunur (Kim ve diğ., 2009). Arseniğin 200'den fazla mineral türü bulunmakla beraber doğada en fazla rastlanan mineralleri arsenopirit (FeAsS), realgar (As_4S_4) ve orpiment (As_2S_3) mineralleridir (Özkul ve diğ., 2011). Kimyasal yapısı dolayısıyla en etkili ve en yaygın inorganik [As(III)] bileşikleri ise arsenik trioksit, sodyum arsenit ve arsenik triklorittir (Goyer ve Clarkson, 2001). Bulunduğu ortamın pH durumuna bağlı olarak değişen As bileşikleri Tablo 2.1'de verilmiştir (Gupta ve Chen, 1978). Oksijensiz koşullar

altında arsenit, topraktaki mikroorganizmalar tarafından arsin gazına indirgenebilir; ve ayrıca As mikroorganizmalar, insanlar ve hayvanlar tarafından metilasyon ile monometilarsonik asit (MMAA), dimetilarsinik asit (DMAA) ve trimetilarsine oksit (TMAO) formlarına dönüştürülebilir (Duker ve diğ., 2005). Tüm bu farklı formlarının arasından en toksik olanı arsine gazıdır (AsH_3).

Tüketildiğinde veya temasa geçildiğinde canlılarda toksik etkiler yaratabilecek olan As metaloidi ülkemizde de sıkça rastlanılan, jeojenik veya antropojenik kaynaklı olarak belli bölgelerde yoğunlaşan ve toksik etkisinden dolayı insan sağlığı bakımından mutlaka araştırılması gereken bir elementtir. Sağlık açısından tehdit unsuru niteliğinde olan çoğu As bileşikleri kokusuz, tatsız ve hali hazırda suda çözünmüş halde bulunabilmektedir (Wang ve Mulligan, 2006). Bu durum, As zehirlenmesine karşı farkındalığı azaltmakta olan bir unsur olarak değerlendirilebilir.

As, maruz kalındığı takdirde birçok kanser türüyle ilişkilendirilmiş bir elementtir (URL-5). Vücuda alındıktan sonra cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim sistemi ve sinir sistemini de içeren çok farklı organları etkilemektedir (Abernathy ve diğ., 2001). As kirliliğinden en çok etkilenen organların başında mide, bağırsak, dolaşım sistemi, karaciğer, böbrek ve cilt dokuları gelmektedir (Duker ve diğ., 2005). As'in organik bileşikleri genelde toksik etki göstermezler. Bununla beraber inorganik As insanlar için organik As'e göre 60 kat daha toksiktir (Özkul ve diğ., 2011).

Tablo 2.1. As türlerinin pH durumuna bağlı olarak değişen bileşikleri

pH	**As(III)**	**pH**	**As(V)**
0-9	H_3AsO_3	0-2	H_3AsO_4
10-12	$H_2AsO_3^-$	3-6	$H_2AsO_4^-$
13	$HAsO_3^{2-}$	7-11	$HAsO_4^{2-}$
14	AsO_3^{3-}	12-14	AsO_4^{3-}

2.3.1.1. Dünyada ve Türkiye'de arsenik

Dünya genelindeki birçok yerleşim yerinde toprağa ve suya etki eden As miktarı o bölgede yaşayan veya o bölgedeki su ve gıdaları tüketen insanların sağlığını etkilemektedir. Bu konuda kaydedilen en çarpıcı vakalar Asya ülkelerinden

Bangladeş, Hindistan, Çin ve Tayvan'da olmak üzere toplamda 100 milyondan fazla nüfusu etkilemiştir (Selene ve diğ., 2003). Bangladeş'te ortalama 57 milyon insan tehlikeli seviyede As barındıran içme suyunu tüketmektedir (Polizzotto ve diğ., 2005). Bu bölgelerde topraktaki doğal As konsantrasyonu yüksek değerlerde olup, içme suyu amaçlı kullanılan yeraltı suyuna karışmaktadır (Selene ve diğ., 2003). Ülkemiz açısından ise, MTA'nın araştırmalarına göre, jeolojik yapıya ve kayaç özelliğine bağlı olarak, doğal As riski altında olan yerler olarak; Kütahya ilinin Emet, Hisarcık, Doğanlar, Gümüşköy, İğdeköy, Çalcağıl beldeleri ve çevresi, Balıkesir Balya ve çevresi, Çanakkale (Çan, Lapseki, Korudere), Maniza – İzmir havzası, Eşme – Uşak, Doğu Karadeniz kuşağı, Nevşehir – Kızılırmak vadisi, Gölbaşı (Isparta), Kastamonu (Ahmetköy-Kuzuköyü, Küre, Ovalıkköy), Turhal – Tokat, Nevşehir, Madenköy – Niğde, Hasançelebi – Malatya, Elazığ, Divriği – Sivas, Murgul – Artvin bölgeleri As zuhuru olarak tespit edilmiştir (Yenial, 2012). Yerleşim yerleri için, içme sularındaki As konsantrasyonunun 10 µg/L değerinin üzerine çıkması Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenen kriterlere göre insan sağlığı açısından büyük risk oluşturan bir faktör olarak belirlenmiştir (WHO, 2008). Ayrıca ülkemizde de 2013 yılında Resmi Gazete'de yayınlanan değişiklikle beraber İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'te en yüksek As sınır değeri Sağlık Bakanlığı tarafından 10 µg/L değerine düşürülmüştür (URL-7).

2.3.1.2. Çevresel ortamlarda arseniğin kaynağı ve yayılımı

Jeojenik bakımdan As'in en önemli kaynağı volkanik kayalar, volkanik kayaların ayrışma ürünleri ve tozları, denizel çökel kayaları, hidrotermal kaynaklı cehverleşme zonları ve jeotermal sular, kömür ve petrol gibi fosil yakıtları olarak bilinmektedir (Wang ve Mulligan, 2006; Korte ve Fernando, 1991; Smedley ve Kinniburgh, 2002). Sülfür mineralleri, kurşun ve bakır içeren mineraller inorganik As bileşiklerini oluşturan en yaygın mineral gruplarıdır (Wang ve Mulligan, 2006). Atmosferde bulunan As'in ise en büyük kaynağı volkanik hareketler olarak bilinir. Topraktaki As kirliliğinin oluşması ve yayılmasında insan kaynaklı aktivitelerin de büyük etkisi vardır. Bilinçsiz ve aşırı maden çalışmaları, kontrolsüz atık sahaları oluşturulması, tarımcılık faaliyetlerinde kullanılan As içerikli kimyasallar, ahşap çürümesine karşı As içerikli koruyucu maddeler kullanılması gibi faaliyetler sonucu bölgesel olarak As kirliliğini tetikleyebilen sebeplerden bazılarıdır. Toprakta biriken As

yüzey ve yeraltı sularını etkiler ve doğal su döngüsü veya sulama işlemi sonucunda bitkiler tarafından alınarak memelilerin besin zincirine karışmaktadır (Duker ve diğ., 2005; Green ve diğ., 2001). Gıdalarda As'in hem organik hem de inorganik formu çeşitli değerlerde bulunabilmektedir (Smith ve diğ., 1992).

2.3.1.3. Toprak ve arsenik

Toprak, ana kayanın ve organik maddelerin atmosferik şartlar ve çeşitli organizmaların etkisi altında parçalanıp ayrışmasıyla oluşan bir materyal olarak tanımlanır (Mitchell and Soga, 2005). Normal bir toprak için bileşenlerinin %50'si boşluk (hava ve su), %50'lik kısmı ise katı maddelerden oluşur. Topraktaki katı maddeleri çoğunlukla inorganik maddeler oluşturmaktadır (URL-6). Kil minerallerinin adsorbe özelliklerinden dolayı topraktaki ağır metal birikimi genellikle toprak yüzeyinde veya yüzeye yakın derinliklerde meydana gelmektedir (Lin ve diğ., 2000). Bu sebeple topraktaki ağır metal derişimi derinlikle beraber azalmaktadır (Tok, 1997).

Yüzey toprakları As'in yeryüzündeki depolanmaya ve taşınmaya en uygun ortamı oluşturmaktadır. Rüzgarın taşıdığı toz, yüzey sularının akışı ve yeraltına sızma sonucu As topraktan havaya ve suya geçebilir (Selene ve diğ., 2003). As'in çevreye başlıca yayılma ve taşınma yolu yeraltı ve yer üstü sularıdır. Potansiyel toksik elementlerin başında gelen As'in nehir akıntıları ve yağış etkisiyle su sistemine kolayca karışması ve yeraltı sularında zenginleşmesi, küresel boyutta bir endişeye sebep olmaktadır (Liu ve diğ., 2010).

2.3.1.4. Arseniğin kullanım alanları

Nabit arseniğin kullanım alanı kısıtlıdır. Tüfek saçmalarına yuvarlak şeklini vermek için element halinde kurşuna katılır. Ayrıca fişekçilikle beraber tunç kaplamacılığında ve bazı alaşımların ısıya karşı direncini arttırmak amacıyla element olarak As'den faydalanılır. Doğal oluşumunun yanı sıra As oluşumuna sebep olan en önemli insan aktiviteleri arasında pestisit adı verilen, zararlı bitki ve böcekleri yok eden tarım ilaçlarının kullanımı ve madencilik faaliyetleri gelmektedir (Mandal ve Suzuki, 2002). Yaygın olarak kullanılan As içeren pestisitlerin içeriğinde kurşun arsenat, kalsiyum arsenat, magnezyum arsenat, çinko arsenat ve çinko arsenit;

herbisitlerin içeriğinde ise sodyum arsenat bulunabilmektedir (Wang ve Mulligan, 2006). İnsan sağlığını tehdit eden kullanım alanlarından biri de hayvan yemlerinde bulunan As'dir. Yemlerine fenilarsonik asit eklentisi yapılan hayvan etlerinin tüketimi sonucunda As insan metabolizmasına karışmaktadır. Hayvan yemlerine yapılan bu takviye 1958'deki Yem Katkı Maddeleri Yasası ile Amerika Birleşik Devletleri'nde yasallaşmıştır (Mandal ve Suzuki, 2002). Ayrıca bazı As bileşikleri seramik, cam, boya, cila, emaye, vernik ve lastik endüstrisinde kullanılmakta olduğu gibi çeşitli ahşap koruma solüsyonlarının içerisinde de kullanılmaktadır.

2.3.1.5. Toksikolojik açıdan arsenik

Organların As'den etkilenmesi genellikle arseniğin organ tarafından absorbe edilmesi, birikmesi ve salgılanması şeklinde gerçekleşmektedir. As kirliliğinden en çok etkilenen organların başında mide, bağırsak, dolaşım sistemi, karaciğer, böbrek ve cilt dokuları gelmektedir (Duker ve diğ., 2005). As'in organik bileşikleri genelde toksik etki göstermezken inorganik As insanlar için organik arseniğe göre 60 kat daha toksiktir (Özkul ve diğ., 2011). Alınan bir doz As'in [As(III) veya As(V) formda] %80-90 kadarının sindirim sistemi tarafından absorbe edildiği insan ve hayvan deneyleriyle gözlemlenmiştir (Goyer ve Clarkson, 1996). As'in insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri sülfidril grubu protein ve enzimlerle etkileşime girmesi ve hücrelerdeki reaktif oksijen türlerini arttırması sonucu tetiklenmektedir (Duker ve diğ., 2005; Gebel, 2000; Ahmad ve diğ., 2000; Wang ve diğ., 1996; Chen ve diğ., 1998). As vücuda alındıktan sonra cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim sistemi ve sinir sistemini de içeren çok farklı organları etkilemektedir (Abernathy ve diğ., 2001). Yine geçmişte yapılan çalışmalar ışığında As'in telomeraz aktivitesini sekteye uğratarak kromozomal anormalliklere sebep olduğu bilinmektedir (Chou ve diğ., 2001). Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu'nca (IARC), arseniğe maruz kalan insanların yaşadığı yerleşim yerlerinde yapılan epidemiyolojik çalışmalara dayalı olarak inorganik arseniğin kanser riskini arttırdığı anlaşılmış, As ve As bileşikleri 1. Grup kanserojen olarak sınıflandırılmıştır (Joseph ve diğ., 2015).

2.3.2. Antimon (Sb)

Antimon (Sb), As ile aynı periyodik grupta bulunan ve aynı oksidasyon basamağına sahip olan bir metal türüdür. Metal endüstrisinde kullanıldığı gibi ısı izolasyonu kimyasallarında, seramik ve cam yapımında da kullanılmasıyla yaygındır. Yaygın bir hava kirliliği sebebi olmasıyla beraber insanlar Sb metaline genelde gıda tüketimi yoluyla maruz kalmaktadır. Bir insanın gıda tüketimi yoluyla günlük olarak vücuduna aldığı Sb miktarı 5 μg değerindedir (URL-4). Özellikle As, Cr ve Ni ile bileşik yaptığı yerlerde Sb metali insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etkiler göstermektedir (Goyer and Clarkson, 1996). Fakat şimdiye kadar yapılan çalışmalarda antimonun kanser üzerine direkt etkisi gözlenmemiştir (URL-4). Kanada Çevre Bakanlığı'nca topraktaki Sb limit değeri yerleşim yerleri ve park alanları için 20 $mg.kg^{-1}$ olarak belirlenmiştir (CCME, 1999). Bölgede yapılmış olan daha önceki çalışmalarda Sb anomalilerine rastlanmıştır (Özkul ve diğ., 2011). Gösterdiği yüksek anomali nedeniyle Emet bölgesinin Sb konsantrasyonu bakımından incelenmesi hayati bir öneme sahiptir. Sb metalinin toprak limit değerlerinin üzerinde olduğu noktalarda tehlike indeksi tamamlanmış ve sonuçlar başlığı altında tartışılmıştır.

2.3.3. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum (Cd), doğada jeojenik kökenli olarak bulunabildiği gibi endüstriyel uygulamalarda da sıkça kullanılan toksik bir metaldir. Zn ve Pb madenlerinin yan ürünü olmasından dolayı maden işletmelerinin çevrelerinde de çevresel kirlenmeye sebep olabilmektedir (Goyer ve Clarkson, 1996). Bitki yetiştirmede kullanılan kimyasalların içerisinde de bulunan Cd metalinin kullanım alanı oldukça geniştir. Cd metali için temel maruziyet yolu gıda tüketimidir. Atmosfere yayılan, sulama sularında ve/veya tarım ilaçlarında bulunan Cd toprakta ve tarım ürünlerinde birikerek insanların besin zincirine karışır. Ortalama olarak et, balık ve meyvelerde 1-50 μg/kg, tahıl ürünlerinde 10-150 μg/kg miktarlarında bulunmaktadır. Vücutta kadmiyum başlıca olarak akciğer rahatsızlıklarına sebep olmakla beraber kardiyovasküler ve iskelet sistemini de etkilemektedir. Türkiye Toprak Kalitesi Yönetmeliği'nce belirlenen topraktaki Cd metali limit değeri $pH \geq 6$ olan topraklar için 3 $mg.kg^{-1}$'dır (TKKY, 2010).

2.3.4. Krom (Cr)

Krom (Cr) doğada sıkça bulunan ve insanlarda toksik etkiler gösteren bir diğer metaldir. Oksidasyon durumuna göre doğada en fazla bulunan bileşikleri Cr^{+2} ve Cr^{+6}'dır. Doğadaki birincil kaynağı krom cevheridir. Metal ve kaplama endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Hava ve toprak yoluyla insan vücuduna giren Cr, önce akciğerde birikir ve tüm vücuda yayılır. Cr^{+2}'den çok daha toksik etkiye sahip olan Cr^{+6} insanlarda ciltte hassasiyet ve alerjik reaksiyonlara sebep olabildiği gibi, astım ve bronş kanserine de yol açabilmektedir (Goyer ve Clarkson, 1996). Türkiye Toprak Kalitesi Yönetmeliği'nce belirlenen topraktaki toplam Cr metali için kabul edilen limit değer 100 $mg.kg^{-1}$'dır (TKKY, 2010).

2.3.5. Bakır (Cu)

Bakır (Cu), doğada en bol bulunan önemli metallerdendir. İnsanlarda genellikle gıda ve içme suyu tüketimi yoluyla Cu maruziyeti gözlenmektedir (Goyer ve Clarkson, 1996). Epidemiyolojik çalışmalarda Cu ile kanser vakaları arasında bir bağlantı bulunamamıştır (WHO, 1998). Fakat kronik zehirlenme etkileri arasında çeşitli cilt lezyonları bulunmaktadır. Türkiye Toprak Kalitesi Yönetmeliği'nce belirlenen topraktaki Cu metali için kabul edilen limit değer pH $\geq$ 6 olan topraklar için 140 $mg.kg^{-1}$'dır (TKKY, 2010).

2.3.6. Civa (Hg)

Civa (Hg), oda sıcaklığında likit halde bulunması özelliği ile nadir bir metaldir. Buharı, insan sağlığı için likit halinden daha zararlı olan civanın Hg^0, Hg^+ ve Hg^{+2} olmak üzere üç oksidasyon basamağı vardır. Yerkabuğundan doğal salınım ile Hg buharının atmosfere dağılması en etkin maruziyet yollarından biridir. Aynı zamanda atmosfere dağılan Hg buharı yağmurlarla da taşınabilmektedir. Hg insan vücudunda temel olarak sinir sistemlerini etkiler ve nörolojik semptomlara yol açar (Goyer ve Clarkson, 1996). Hg buharı kolaylıkla kana geçer ve tüm doku ve organlara dağılır. Yetişkin bir bireyin gıda yoluyla günde ortalama 5-20 µg cıva aldığı tahmin edilmektedir. Türkiye Toprak Kalitesi Yönetmeliği'nce belirlenen, pH $\geq$ 6 olan topraklar için Hg metali limit değer 1,5 $mg.kg^{-1}$'dır (TKKY, 2010).

2.3.7. Nikel (Ni)

Nikel (Ni) metali, Ni rafine endüstrisinde çalışan işçilerde solunum rahatsızlıklarına sebep olmasıyla bilinen başta gelen toksik elementlerden bir tanesidir. Metalik Ni sülfit ve silika-oksit cevherlerinden elde edilir. Duraylı olması, korozyona karşı dayanıklılığı ve ısı ve elektrik iletkenliği özellikleri sebebiyle Ni, paslanmaz çelik yapımında ve galvanik kaplama malzemelerinde alaşım olarak kullanılır. Ni bileşikleri Dünya Sağlık Örgütü'nce insanlar için kanserojenik olduğu tespit edilmiştir (IARC, 1990). Başlıca maruziyet yolları soluma, yutma ve cilt temasıdır. İnsan sağlığını en çok etkileyen maruziyet yolu ise cilt temasıdır. Hayvanlar üzerinde uygulanan deneylerde Ni metali vücuda alındığı takdirde böbrekleri, hipofiz bezlerini, akciğerleri, cilt dokusunu ve yumurtalıkları etkilediği gözlenmiştir (Goyer ve Clarkson, 1996). Çeşitli yollarla insan vücuduna alınan Ni metal konsantrasyonu ortalama olarak 100-300 μg/mg gün olarak tespit edilmiştir (ATSDR, 1997). Türkiye Toprak Kalitesi Yönetmeliği'nce belirlenen topraktaki Ni metali limit değeri pH ≥ 6 olan topraklar için 75 $mg.kg^{-1}$ olarak kabul edilmiş olup Ni metalinin toprak limit değerlerinin üzerinde bulunduğu noktalarda risk karakterizasyonu tamamlanmış ve sonuçlar başlığında tartışılmıştır (TKKY, 2010).

2.3.8. Kurşun (Pb)

Kurşun (Pb), yer kabuğunda oldukça yaygın olarak bulunan toksik metallerden bir tanesidir ve biyolojik sistemin hemen her safhasında gözlenebilir. En temel maruziyet yollarının gıda tüketimi ve soluma olduğu söylenebilir. Aynı zamanda bazı iç cephe boyalarında, endüstriyel alanların çevresinde ve içme sularında saptanabildiği gibi toprak yeme alışkanlığı nedeniyle küçük yaştaki çocukların bünyesinde kolayca birikebildiği bilinmektedir (Goyer ve Clarkson, 1996). Pb metali insan vücudunda en başta sinir sistemini etkilemektedir (ATSDR, 1999). Aynı zamanda organ dokularını ciddi biçimde zedelemekte ve yetişkinlerde hipertansiyona sebep olmaktadır. Vücutta Pb metali birikimiyle ilgili cilt lezyon vakalarına da sıkça rastlanmaktadır (Goyer ve Clarkson, 1996). Pb metali, IARC (1987) tarafından 2B grubu kanserojen olarak sınıflandırılmıştır. Türkiye Toprak Kalitesi Yönetmeliği'nce belirlenen topraktaki Pb konsantrasyonu pH ≥ 6 olan topraklardaki limit değeri 300 $mg.kg^{-1}$ olarak kabul edilmiştir (CCME, 1999).

2.3.9. Çinko (Zn)

Çinko (Zn), insan sağlığı için faydalı bir metal olmakla beraber eksikliğinde sağlık problemlerine de sebep olabilmektedir. Fakat vücutta birikimi sonucu diğer ağır metaller gibi zehirlenme etkisi yaratmaktadır. Tipik olarak en yaygın maruziyet yolları gıda ve su tüketimiyle beraber hava ile soluma yoludur. Özellikle endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde hava ile soluma yolu ciddi bir tehlike arz etmektedir. Epidemiyolojik çalışmalar sonucunca vücutta Zn birikimi ile kanser hastalıkları arasında bir ilişki bulunamamıştır (ATSDR, 1999). Fakat alımından sonra 48 saat içerisindeki mide bulantısı, halsiz düşme, kusma ve terleme gibi etkiler akut zehirlenme etkileri olarak bilinmektedir (Goyer ve Clarkson, 1996). Türkiye Toprak Kalitesi Yönetmeliği'nce belirlenen topraktaki Zn metal konsantrasyonu pH ≥ 6 olan topraklardaki limit değeri 300 $mg.kg^{-1}$ olarak belirlenmiştir (TKKY, 2010).

3. MATERYAL VE METOD

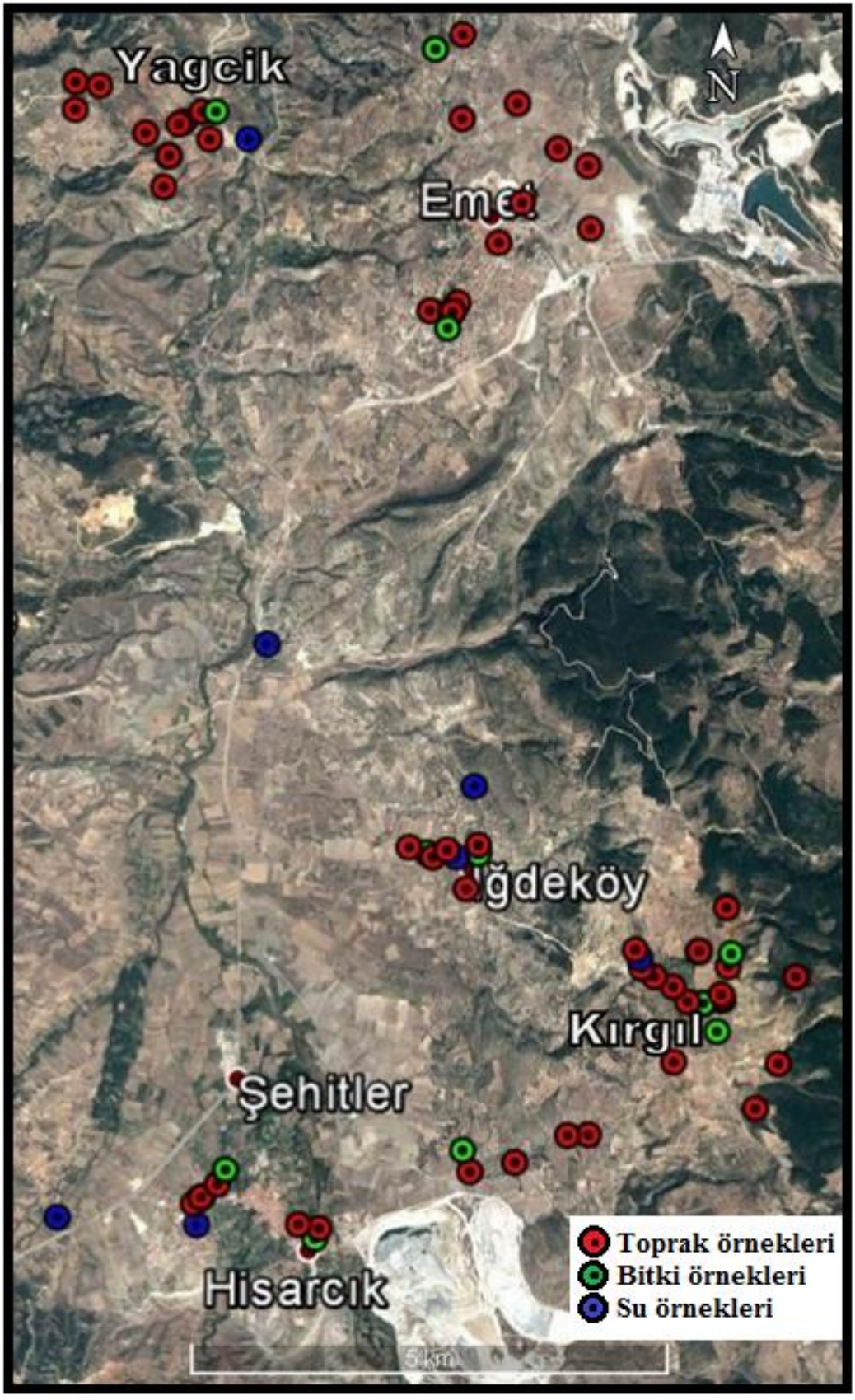
Kütahya ilinin Emet – Hisarcık Neojen havzası içerisinde 2016 ve 2017 yıllarının yaz aylarında yapılan arazi çalışmalarında toprak, bitki ve su örnekleri alınmış ve çalışmanın amacına ilişkin laboratuvar analizleri yapılmıştır. Bu tez çalışmasıyla birlikte de çalışma alanının risk karakterizasyonu tamamlanmış ve çalışmanın son kısmında sonuçlar tartışılmıştır.

3.1. Örnekleme Metodu

Çalışma alanından toplamda 53 adet toprak, 17 adet bitki ve 12 adet su örneği alınmıştır (Şekil 3.1).

3.1.1. Toprak örnekleme metodu

Çalışma alanında yerleşim yerlerinden (okul bahçesi, park ve oyun alanı) 19 adet, tarım arazilerinden (çoğunluğu buğday, mısır, yulaf, nohut ve hayvan yemi yetiştirmek amaçlı) 26 adet, ormanlık alanlardan 8 adet olmak üzere toplamda 53 adet toprak örneği rastgele örnekleme metoduna göre alınmıştır. Örnek alım noktaları GPS yardımıyla tespit edilmiş ve kaydedilmiştir. Örneklerin tümü alüvyon ve yerinde oluşmuş rezidüel toprak örtüden alınmıştır. Bölgedeki toprak kalınlığı 40-50 cm dolaylarındadır. Genel literatüre uygun olarak örnekleme için absorpsiyonun en fazla olduğu A ve B zonları (0-50 cm derinlik) seçilmiştir (Şekil 3.2). "B" zonu kil oranı bakımından gelişmiştir. Hakim kil türünün simektit olması ve mikrit varlığı dolayısıyla toprak pH'ının yükselmesi topraktaki "B" zonu absorpsiyonunu arttıran öğeler olarak saptanmıştır (Hamurcu ve diğ., 2003). B zonu yer yer C zonuna benzer kalınlıktadır ve ana kaya çakılları gözlemlenmektedir. Kireçtaşları üzerinde gelişmiş topraklarda ise mikrit çamuru hakimdir. Toprak örnekleri 500 g'lık polietilen torbalara alınan örnekler kapalı mekanda oda sıcaklığında tutulmuştur. Bloklaşmış topraklar lastik çekiçle dövülerek ufalanmış ve kayaçkırıntıları ayıklanmıştır. Kalan malzeme eklenerek -80 mesh fraksiyonu çözündürme işlemi için hazırlanmıştır.



Şekil 3.1. Çalışma alanından alınan toprak, bitki ve su örneklerinin Google Earth görüntüsü üzerindeki yerleri



Şekil 3.2. Çalışma alanından alınan bir toprak örneğinin yerinden bir görüntü (35 S, 691845 E, 4347074 N)

3.1.2. Bitki örnekleme metodu

Çalışma alanında bulunan, şahıslara ait tarla ve bahçelerden toplamda 19 adet bitki örneği alınmış olup örnek noktalarının lokasyonları GPS yardımıyla kaydedilmiş ve haritalanmıştır (Tablo 3.1). Bitki örnekleri şahıslara ait bahçe ve tarlalardan bölge halkı tarafından sıklıkla tüketildiği bilinen bitkilerden alınmıştır (Şekil 3.3). Bitkilerin dolaylı veya direkt olarak yenilebilir kısımları alınarak polietilen torbalar içerisinde, analiz sürecine kadar derin dondurucuda saklanmıştır. Toplam element analizi için laboratuvara gönderilmeden önce bitkiler genel literatüre uygun olarak ince dilimler halinde kesilmiş ve 72°C'deki etüvde 40 saat boyunca kurutularak analiz için laboratuvara gönderilmek üzere paketlenmiş ve hazırlanmıştır (Şekil 3.4). Bitkiyi suyundan arındırma işlemi sırasında kütle kaybına uğrayan P18 (semiz otu) ve P19 (sivri biber) bitki örnekleri aşırı kütle kaybı sebebiyle analiz edilememiş olup 19 adet bitki örneğinin 17 adedinin analizleri tamamlanmıştır.

Tablo 3.1. Çalışma alanından alınan bitki örnekleri

Örnek Kodu	Örnek Türü
P01	Sivri biber ve soğan
P02	Elma
P03	Buğday (tane)
P04	Yeşil domates
P05	Buğday (başak)
P06	Vişne
P07	Erik
P08	Buğday (başak)
P09	Buğday (başak ve tane)
P10	Buğday (başak)
P11	Buğday (başak)
P12	Ceviz
P13	Erik
P14	Buğday (başak)
P15	Yeşil domates
P16	Buğday (başak)
P17	Elma
P18	Semiz otu
P19	Sivri biber



Şekil 3.3. Çalışma alanında bitki örneği alınan, şahsa ait bahçeden bir görüntü (35 S, 694168 E, 4356261 N)



Şekil 3.4. Bitki örneklerinin etüvde kurutulma işleminden önceki görüntüsü

3.1.3. Su örnekleme metodu

Çalışma alanı içerisinde bulunan 10 adet yeraltı ve 2 adet yüzey sularından olmak üzere toplamda 12 adet su örneği alınmıştır (Tablo 3.2). Su örneklerinin alındığı kaynaklar yeraltı suları için tulumba (Şekil 3.5) veya çeşme (Şekil 3.6), yüzey suları için ise etrafı açık akarsu (Şekil 3.7) olarak, çalışma alanında halkın kullanımına açık biçimde var olmaktadır. Her bir su örneği daha önceden hazırlanmış ve yerinde bulunan su ile bir süre daha çalkalanarak temizlenmek suretiyle polietilen şişelere doldurulmuş, ardından olası bir bakteri üreme ihtimaline karşı her bir su örneğinin içerisine 1:1000 oranında %60 saflıktaki HNO_3 (nitrik asit) eklenerek analiz işlemine kadar +4°C'ye ayarlı soğutucu dolap içerisinde saklanmıştır.

Tablo 3.2. Çalışma alanından alınan yeraltı ve yüzey suyu örnekleri

Örnek Kodu	Örnek Türü	Örnek Kodu	Örnek Türü
W01	Kuyu suyu (tulumba)	W07	Kuyu suyu (çeşme)
W02	Akarsu	W08	Kuyu suyu (çeşme)
W03	Kuyu suyu (çeşme)	W09	Akarsu (sulama amaçlı kullanılıyor)

Tablo 3.2. (Devam) Çalışma alanından alınan yeraltı ve yüzey suyu örnekleri

W04	Kuyu suyu (sondaj)	W10	Kuyu suyu (çeşme)
W05	Kuyu suyu (çeşme)	W11	Kuyu suyu (tulumba)
W06	Kuyu suyu (çeşme)	W12	Kuyu suyu (çeşme)



Şekil 3.5. Çalışma alanı içerisinde su örneği alınan, halkın kullanımına açık su tulumbası (35 S, 692038 E, 4358193 N)



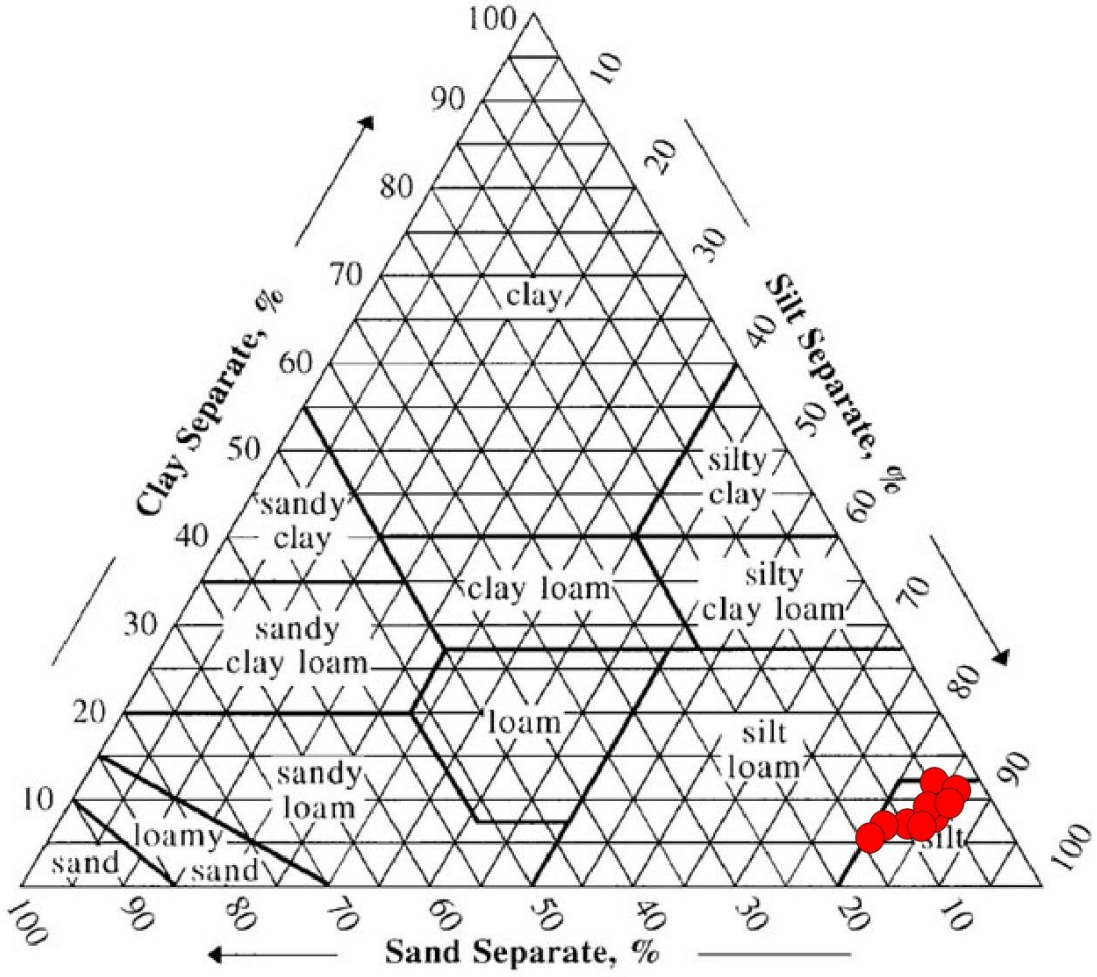
Şekil 3.6. Çalışma alanı içerisinde su örneği alınan, halkın kullanımına açık bir çeşme (35 S, 697168 E, 4348946 N)



Şekil 3.7. Çalışma alanı içerisinde bulunan su örneği alınan akarsu, Emet çayı (35 S, 692038 E, 4358193 N)

3.2. Tane Boyu Analizi

Çalışma alanındaki 10 farklı kritik noktadan seçilen toprak örneklerinde kil, silt ve kum boyutlarının yüzdece derişimleri analiz edilmiş ve U.S.D.A. standartlarına göre toprak sınıflaması Şekil 3.8'deki toprak sınıflandırma üçgen diyagramına izdüşürülerek tamamlanmıştır (URL-1). Tane boyu analizi tamamlanan toprakların listesi Tablo 3.3'deki gibidir.



Şekil 3.8. Toprak sınıflandırmada kullanılan üçgen diyagram (URL-1)

Tablo 3.3. 10 adet toprağın tane boyut analizi

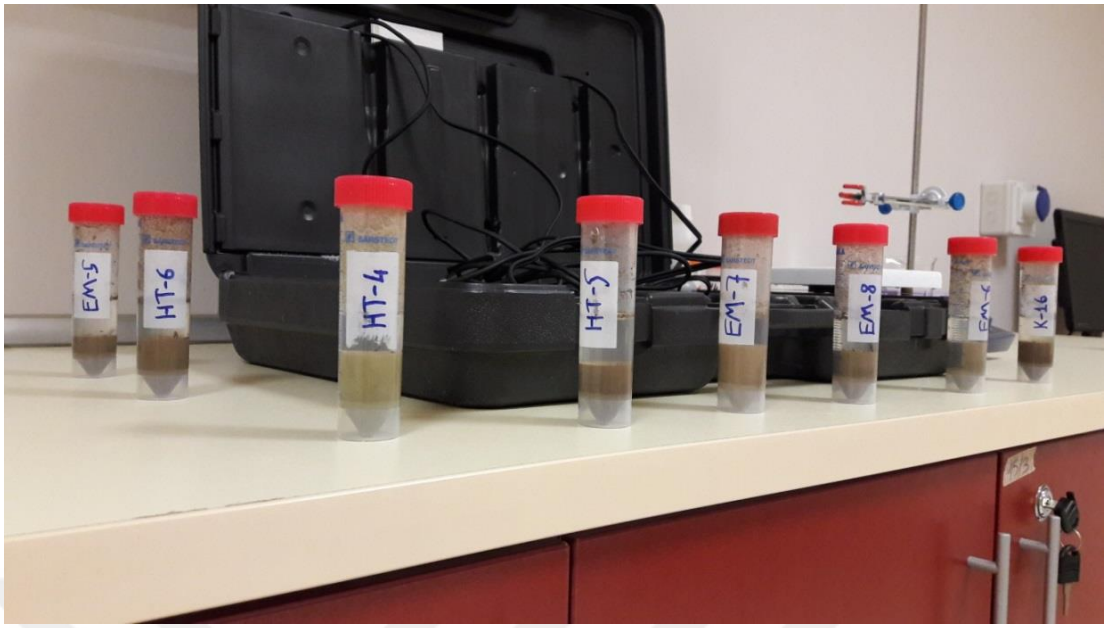
Örnek Kodu	% Kil	% Silt	% Kum	Toprak Sınıfı
S01	7,26	82,8	9,96	Silt
S12	11,98	83,01	5,02	Silt
S14	9	84,41	5,88	Silt
S15	11,09	85,6	3,3	Silt

Tablo 3.3. (Devam) 10 adet toprağın tane boyut analizi

S22	7,05	80,58	12,38	Silt
S24	8,04	84,93	6,97	Silt
S33	9,18	83,78	7,04	Silt
S39	9,61	85,68	4,73	Silt
S48	7,01	84,28	8,73	Silt
S49	5,66	79,94	14,42	Silt

3.3. pH Ölçüm Metodu

Toprak örneklerinin tane homojenizasyonunun sağlanması amacıyla topaklanan örnekler plastik çekiç yardımıyla hafifçe vurularak dağıtıldıktan sonra her bir örnek sırasıyla geniş bir kap içerisine konularak eşit olarak yayılmış ve bir ayraç yardımıyla 4 eşit parçaya ayrılmıştır. Her bir toprak örneği için ayırılan 4 parçadan bir tanesi alınarak pH analizine hazırlanmak üzere 2 mm'lik (No.10) elekten geçirilmiş, 2 mm'den daha büyük olan parçalar işleme alınmamıştır. Doğal yolla kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten geçirilmiş her bir toprak örneği için daha önceden hazırlanmış olan 0,01 M $CaCl_2$ solüsyonu ile 1:2 oranıyla (10 g toprak ve 20 mL $CaCl_2$ solüsyonu olmak üzere) plastik santrifüj kaplarında oluşturulan her bir süspansiyon 5 dakika boyunca çalkalandıktan sonra 1 saat boyunca dinlenmeye bırakılmıştır (Şekil 3.9). 1 saatlik dinlenme sonrasında süspansiyonlar pH analizine tabi tutulmuştur. Toprak örneklerin pH ölçümleri gümüş/gümüşklorid elektrot donanımlı bir potensiyometre sistemiyle, ASTM Uluslararası Standartlarındaki D4972-13 (URL-3) protokolüne göre yapılmıştır. Ölçüm işlemlerinde distilasyon, iyon değişimi, ters osmos veya bu işlemlerin bir kombinasyonuyla elde edilen Tip III su kullanılmıştır. pH ölçerin kalibrasyonu için cihazın kendi kalibrasyon çözeltileri kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri 3 adettir ve sırasıyla 4, 7 ve 10 pH değerlerini vermektedirler. 1 saatlik dinlenme sonrasında süspansiyonun pH değeri az önce kalibrasyonu yapılmış olan pH metreden okunmuş ve kaydedilmiştir. İkişer tekrarlı olarak pH'ları ölçülen 18 adet toprak örneğinin ortalama pH değerleri Tablo 3.4'deki gibidir.



Şekil 3.9. Toprakların pH ölçümü için santrifüj kapları içerisinde hazırlanan süspansiyonlar

Tablo 3.4. 18 adet toprak örneğinde ölçülen pH değerleri

Örnek Kodu	pH	Örnek Kodu	pH
S01	7,3	S27	7,38
S12	7,4	S33	7,46
S14	7,48	S39	7,55
S15	7,42	S40	7,25
S16	7,18	S41	6,8
S22	7,28	S42	7,52
S24	7,52	S43	7,39
S25	7,51	S48	7,37
S26	7,51	S49	6,62

3.4. Toplam Organik Karbon Analizi (TOC)

Seçilen 10 kritik noktanın topraklarının toplam organik karbon analizleri, toprakların toplam karbon ve organik karbon yüzdeleri üzerinden hesaplanmış olup Tablo 3.5'de verilmiş, inorganik karbon yüzdeleri üzerinden toprakların mobilite durumları çalışmanın sonuçlar kısmında tartışılmıştır.

Tablo 3.5. Toprak örneklerinin karbon analizi sonuçları

Örnek Kodu	Toplam karbon %	İnorganik karbon %	Organik karbon %
S01-A	6,96	4,15	2,82
S01-B	6,6	4,29	2,31
S12-A	4,8	3,28	1,53
S12-B	4,99	3,2	1,79
S14-A	3,5	2,08	1,42
S14-B	3,78	2,03	1,75
S15-A	4,13	2,22	1,91
S15-B	4,12	2,32	1,8
S22-A	2	0,86	1,14
S22-B	1,92	0,87	1,05
S24-A	2,19	1,29	0,9
S24-B	2,01	1,22	0,79
S33-A	3,69	3,03	0,67
S33-B	3,81	3,02	0,78
S39-A	1,74	1,41	0,33
S39-B	1,65	1,4	0,26
S48-A	2,51	1,52	0,99
S48-B	2,52	1,51	1,01
S49-A	1,03	0,01	1,02
S49-B	1	0,01	0,99

3.5. X-Işını Kırınım Analizi (XRD)

Toprak örneklerinin kil boyutu tanelerinin türlerini saptamak amacıyla örneklerin kantitatif analizleri Highscore Plus yazılımı yardımı ile X-ışını kırınımı cihazında Cu anot materyali ile tamamlanmıştır. Örneklerin fiziksel analizleri ise Mastersizer-3000 marka tane boyut dağılımı cihazında tamamlanmıştır.

3.6. Ağır Metal Analizi

Toprak örneklerinin ağır metal analizleri için çözündürme işlemi Aqua Regia (nitrohidroklorik asit) solüsyonunda ($HCl+HNO_3+H_2O$) 95^oC'de teflon basınçlı krozölerde 1 saat süreyle ısıtma ile yapılmıştır. Çözünmüş numune, seyreltik HCl çözeltisi ile gerekli hacme tamamlandıktan sonra örneklerin ağır metal analizleri ICP-MS teknolojisi ile analiz edilmiştir.

Bitki örneklerinin ağır metal analizleri için çözündürme işlemi her bir örnekten 1 g miktarında bölünüp HNO_3 içerisinde dijesyonu tamamlandıktan sonra Aqua Regia solüsyonu yardımıyla çözdürülüp ICP-MS teknolojisi ile analiz edilmiştir.

Su örneklerinin ağır metal derişimleri ICP-MS analiz yöntemi ile tamamlanmıştır. İçeriğinde % 0,1 oranından daha fazla çözünmüş katı madde tespit edilen su örnekleri 10 kat daha seyreltilerek analiz işlemine tabi tutulmuştur.

3.7. Risk Karakterizasyonu Hesaplaması

Risk karakterizasyonunda oral yolla maruz kalınan kirleticinin alım değerleri için Formül (3.1) kullanılmıştır (URL-9);

$$CDI = \frac{C \times CR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF \qquad (3.1)$$

Bu formülün bileşenleri;

- CDI :Günlük alım, µg/kg.gün
- C :Konsantrasyon, mg/L veya mg/kg
- CR :Kontak oranı, mg/gün veya mL/gün
- EF :Maruziyet frekansı, gün/yıl
- ED :Maruziyet süresi, yıl
- BW :Vücut ağırlığı, kg
- AT :Averaj maruziyet zamanı, gün, (Kronik vakalarda ortalama insan ömrü kabul edilir)
- CF :Birim dönüştürme faktörü, 10^{-3} şeklinde tanımlanmıştır.

Günlük alım miktarı üzerinden bir PTE'nin alımına bağlı kanserojen risk hesaplamasında uygulanan Formül (3.2)'deki gibidir;

$$Risk = CDI \times PF \qquad (3.2)$$

Bu formülün bileşenleri;

- PF :Potansiyel faktör (Günlük 1 x 1/µg/kg.gün'lük bir doza maruziyet sonucunda oluşabilecek risk), 1/µg/kg.gün şeklinde tanımlanmıştır.

Kanserojen olmayan etki için tehlike indeksi (HI) hesaplamasında kullanılan Formül (3.3)'daki gibidir:

$$HI=\frac{CDI}{RfD} \tag{3.3}$$

Bu formülün bileşenleri:

- RfD :Referans değer, µg/kg.gün şeklinde tanımlanmıştır.

Risk karakterizasyonu tamamlanırken bu eşitliklerde potansiyel faktör (PF) ve referans değer (RfD) rakamsal karşılıkları literatürdeki uygun kaynaklardan alınmıştır (IRIS, 1991).

3.8. Risk Karakterizasyonunda Değerlendirilen Maruziyet Türleri

İnsanlar günlük yaşamlarında birçok farklı yolla ağır metal kirliliğine maruz kalmaktadır. Bunlar toprak yutma (oral maruziyet), deri teması ve soluma yoluyla maruziyet olarak sıralanmaktadır. Bu çalışma için temel maruziyet yolu oral maruziyet olarak seçilmiştir. Çalışma kapsamında partikül dağılımı ve rüzgar ölçüm çalışmaları yapılmadığından dolayı bu çalışmada deri teması yoluyla maruziyet ve soluma yolu ile maruziyet göz önünde bulundurulmamaktadır. Toprak yutma, pika davranışı ve gıda ve su tüketimi olarak 3 farklı maruziyet yolu göz önünde bulundurulmaktadır. Bu maruziyetin iki farklı yaş grubuna göre verileri 5. bölümde Tablo 5.2'de verilmiştir.

3.8.1. İstem dışı toprak yutma yolu ile maruziyet

Toprakta biriken ağır metaller insanların günlük olağan aktiviteleri dolayısıyla insanların bünyesine katılır. Bu durum günlük olağan aktiviteler sırasında toprakla direkt veya dolaylı temas olarak hesaplanır. Toprak yutma yolu ile maruziyet hesaplanırken insan bünyesine giren toprak miktarı yaş gruplarına göre değişiklik göstermektedir (URL-10).

3.8.2. Toprak pika davranışı

Çocuk bireyler için özel olan bu maruziyet yolu park ve oyun alanlarında vakit geçiren çocukların toprakla direkt olarak temas etmeleri ve ellerine aldıkları toprağı

ağız yoluyla direkt olarak tüketmeleri şeklinde meydana gelmektedir. Pika davranışı maruziyeti, çocukların toprakla temas ettikleri park ve oyun alanlarında ağız yoluyla alınan toprak miktarı üzerinden hesaplanmaktadır (Güney ve diğ., 2010; U.S.EPA, 2008).

3.8.3. Gıda ve su tüketimi yolu ile maruziyet

PTE'ler ile kirlenmiş olan tarım ürünleri ve içme sularının tüketimi göz önünde bulundurularak hesaplanan bu maruziyet türünde bireylerin günlük ortalama spesifik gıda ve içme suyu miktarları üzerinden hesaplanmıştır. Gıda ve su tüketimi yolu ile maruziyet durumu bireylerin yaş grupları ve tüketilen gıdaların türlerine göre farklılık göstermektedir (URL-10).

4. BULGULAR

4.1. Çalışma Alanında Arseniğin Kaynağı

Kütahya'nın Gümüşköy ilçesinde Türkiye'nin en eski gümüş madeni işletmesinden kaldığı tahmin edilen madencilik faaliyetleri kalıntılarına rastlanmıştır (Kaptan ve diğ., 1982). Güncel olarak ise bölgede halen işletilmekte olan bor madenleriyle beraber bölge civarında demir, gümüş, Cu-Zn-Pb, ve yeraltı kömür madencilik faaliyetleri de yürütülmektedir. Tüm bu hidrotermal ve evaporitik koşullar sonucu oluştuğu bilinen cevher zonlarının As ve diğer potansiyel toksik elementlerin birikimi ve dağılımı için oldukça uygun koşullar oluşturmaktadır (Çolak ve diğ., 2003; Doğan ve diğ., 2007; Özkul ve diğ., 2015).

4.2. Çalışma Alanında PTE Konsantrasyonları ve Karşılaştırmaları

Çalışma alanı topraklarında ağır metal analizleri yapılan 53 adet toprak örneğinin As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb ve Zn PTE'leri konsantrasyonları Tablo 4.1'deki gibidir.

Tablo 4.1. Toprak örneklerine ait ağır metal analizi sonuçları, $mg.kg^{-1}$

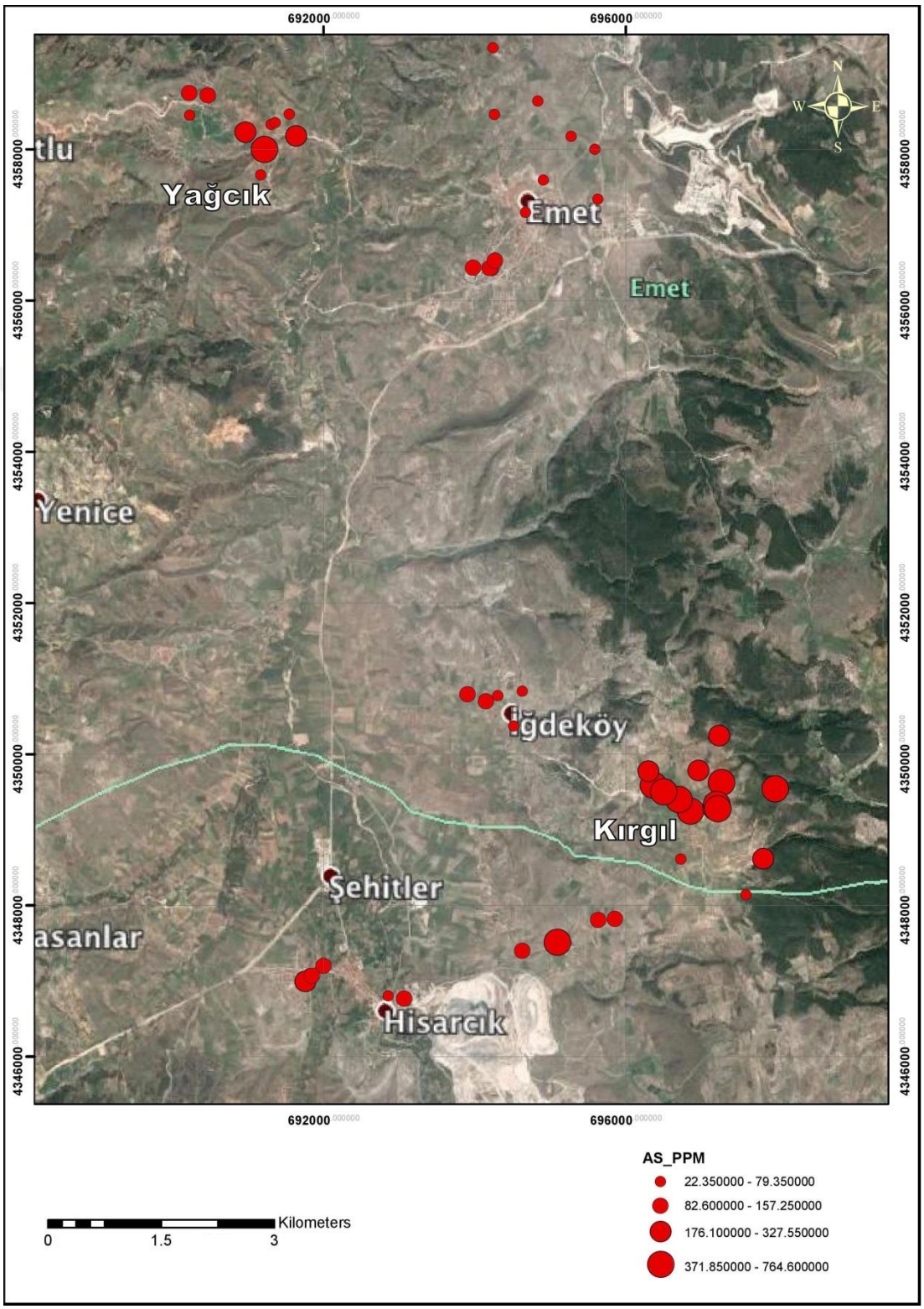
	As	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Zn**
S01	**425,45**	0,49	25,95	15,28	0,10	**49,95**	28,86	**66,86**	63,95
S02	**68,00**	0,25	17,05	10,21	0,06	37,60	18,11	5,72	31,25
S03	**250,45**	0,40	20,95	15,45	0,22	42,55	22,06	**27,06**	52,75
S04	**176,10**	0,30	22,40	11,24	0,18	44,45	20,23	**25,44**	58,30
S05	**764,60**	0,15	34,55	14,04	0,11	43,70	19,58	**65,59**	29,50
S06	**327,55**	0,35	25,10	23,35	0,09	**64,00**	29,53	**26,42**	70,20
S07	**312,50**	0,25	31,55	19,32	0,14	**58,55**	25,93	**22,98**	54,95
S08	**70,80**	0,29	29,20	15,70	0,03	**55,60**	24,80	2,58	47,50
S09	**375,45**	0,31	23,80	23,50	0,09	**55,25**	25,97	**26,83**	71,40
S10	**423,90**	0,22	27,40	23,86	0,14	**51,30**	40,96	**27,33**	57,75
S11	**404,95**	0,32	25,20	24,08	0,11	**61,60**	27,27	**32,50**	68,15
S12	**371,85**	0,38	25,80	22,37	0,10	**59,75**	32,81	**35,25**	71,45
S13	**181,25**	0,22	36,35	13,23	0,02	**65,90**	18,91	6,71	43,65
S14	**389,60**	0,31	28,10	19,62	0,08	**64,80**	24,97	**28,92**	58,70
S15	**619,75**	0,24	25,00	17,34	0,26	**60,50**	23,77	**42,17**	48,30
S16	**395,80**	0,30	31,10	18,81	0,08	**66,00**	25,39	**22,12**	61,40
S17	**55,10**	0,20	40,25	13,59	0,01	**82,50**	20,20	1,02	40,70
S18	**44,75**	0,24	45,75	13,74	0,03	**113,65**	29,61	1,10	40,45

Tablo 4.1. (Devam) Toprak örneklerine ait ağır metal analizi sonuçları, $mg.kg^{-1}$

S19	**48,10**	0,37	35,85	19,06	0,05	**82,05**	22,98	1,49	52,85
S20	**95,55**	0,20	36,20	15,33	0,03	**78,00**	23,31	1,99	44,60
S21	**83,75**	0,23	38,90	14,43	0,02	**82,85**	22,71	1,79	41,45
S22	**98,40**	0,27	23,95	13,67	0,04	**46,25**	43,71	1,65	62,75
S23	**97,50**	0,60	31,00	23,37	0,03	**59,00**	55,22	1,69	107,85
S24	**67,70**	0,33	43,10	21,18	0,04	**104,60**	35,23	2,04	72,35
S25	**208,40**	0,62	19,70	16,68	0,03	20,10	67,61	0,52	84,60
S26	**85,60**	0,28	46,80	18,56	0,00	**98,40**	35,72	1,62	77,80
S27	**140,00**	0,31	55,80	24,24	0,09	**128,10**	42,33	1,76	75,90
S28	**58,75**	0,19	20,80	15,55	0,05	21,65	45,68	0,70	77,90
S29	**22,35**	0,57	27,50	12,91	0,01	30,85	39,88	0,44	69,75
S30	**25,30**	0,30	34,20	17,54	0,04	**49,30**	31,49	0,70	63,15
S31	**25,30**	0,78	31,40	13,69	0,03	37,80	43,61	0,57	75,05
S32	**151,80**	0,23	59,05	14,13	0,03	**141,35**	26,01	1,40	41,00
S33	**484,25**	0,20	29,95	12,21	0,03	**74,25**	19,23	1,70	31,85
S34	**96,35**	0,25	44,25	15,07	0,02	**84,20**	21,44	1,39	49,45
S35	**133,50**	0,30	54,90	21,01	0,03	**96,30**	29,22	2,85	64,20
S36	**64,90**	0,20	17,35	13,57	0,04	23,90	40,45	1,23	75,05
S37	**31,50**	0,21	18,40	12,19	0,02	25,40	34,94	0,50	61,15
S38	**83,60**	0,54	29,00	26,93	0,10	**49,85**	44,63	1,48	88,30
S39	**82,60**	0,35	27,30	18,12	0,07	**46,90**	51,25	1,28	65,85
S40	**66,80**	0,27	18,50	13,07	0,04	25,60	107,68	1,45	56,60
S41	**155,60**	0,84	24,00	13,57	0,03	33,60	40,79	0,64	60,10
S42	**96,70**	0,28	46,60	14,09	0,01	**84,50**	35,31	0,91	57,70
S43	**54,20**	0,24	36,30	16,33	0,04	**68,40**	31,72	1,29	58,50
S44	**157,25**	0,22	48,25	29,48	0,04	**46,50**	18,15	2,78	61,50
S45	**46,10**	0,64	21,70	16,29	0,06	25,80	50,33	1,32	92,70
S46	**124,30**	0,63	27,10	15,62	0,04	35,10	49,31	19,70	118,55
S47	**35,50**	0,85	15,90	13,69	0,04	19,55	64,84	1,19	99,40
S48	**441,85**	1,99	21,15	35,29	0,24	37,50	102,74	**75,96**	185,30
S49	**211,40**	0,17	13,10	7,53	0,02	15,95	7,56	**69,90**	118,20
S50	**65,80**	0,47	21,20	23,29	0,06	30,70	42,81	8,91	126,25
S51	**214,90**	0,64	17,00	14,13	0,05	27,35	55,94	**25,59**	83,60
S52	**79,35**	0,38	23,75	15,50	0,08	26,05	64,55	4,54	80,85
S53	**48,50**	0,18	20,40	12,40	0,04	24,30	40,91	3,56	50,35

pH aralıkları 6,6 ile 7,6 arasında değişen bu toprak örneklerinin sonuçları Türkiye Toprak Kirliliği Yönetmeliği'nce (TKKY) belirlenen limit değerler ile karşılaştırıldığı zaman örneklerin tümünde As konsantrasyonunun bu limit değerlerin üzerinde olduğu görülmektedir. Aynı zamanda Kanada Çevre Bakanlığı'nca (CCME) düzenlenen toprak kalitesi yönetmeliğinde belirtilen limit değerler ile de karşılaştırıldığı zaman da As konsantrasyonları limit değerinin üzerinde kalmakta, ayrıca bazı noktalarda Ni ve Sb konsantrasyonlarının da limit değerler üzerine çıktığı anlaşılmaktadır.

Bu sonuçlar üzerinden ArcGIS Coğrafi Bilgi Sistemleri yazılımı yardımıyla oluşturulan topraktaki As konsantrasyon dağılım haritası Şekil 4.1'deki gibidir.



Şekil 4.1. Çalışma alanının Google Earth görüntüsü üzerine ArcGIS yazılımı yardımı ile oluşturulan topraktaki As konsantrasyon dağılım haritası

Toprak örneklerini ait oldukları arazi tiplerine göre gruplandırdığımız zaman konsantrasyonları yüksek olan PTE türleri ve ortalama konsantrasyonları Tablo 4.2'deki gibidir.

Tablo 4.2. Arazi tipine göre konsantrasyonları yüksek olan PTE'lerin ortalama değerleri, $mg.kg^{-1}$

Arazi Tipi	As	Ni	Sb
Ormanlık alanlar (n=8)	202,7	37,6	27,36
Yerleşim Yerleri (n=19)	160,3	57,3	7,4
Tarım Alanları (n=26)	191,3	60,4	13,59

Seçilmiş 9 ağır metal için bitki örneklerinden elde edilen ağır metal analizleri Tablo 4.3'de, su örneklerinden elde edilen ağır metal analizleri Tablo 4.4'deki gibidir. Carbonell-Barrachina ve diğerlerinin 2012 yılında yapmış olduğu çalışmayla elde ettikleri diğer ülkelere ait buğday ve tahıl ürünlerindeki As konsantrasyonu ile Emet bölgesinde yetişen buğday ve tahıl ürünlerindeki As konsantrasyonunun karşılaştırması Tablo 4.4'deki gibidir.

Tablo 4.3. Bitki örneklerinin ağır metal analizi sonuçları, $mg.kg^{-1}$

Örnek kodu	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn
PEM1	0,1	0,04	2,8	10,80	8	1,5	0,29	0,19	23,6
PEM2	0,1	<0,01	1,4	1,27	5	0,2	0,13	0,12	2,2
PEM3	0,4	0,02	2,2	6,57	2	1,6	0,21	0,61	32,4
PY1	<0,1	0,20	2,1	7,40	<1	0,4	0,05	0,14	22,9
PY2	0,2	0,03	2,0	7,18	3	0,2	0,24	1,07	46,5
PK1	0,1	<0,01	2,0	1,59	4	<0,1	0,14	0,03	3,5
PK2	<0,1	<0,01	1,8	2,99	3	0,2	0,06	0,02	5,2
PK3	0,4	0,01	2,0	7,38	2	1,6	0,14	3,68	35,4
PK4	<0,1	<0,01	2,2	4,19	3	0,3	0,38	5,66	26,8
PK5	0,5	<0,01	2,4	5,71	1	0,8	0,11	0,96	34,5
Pİ1	<0,1	<0,01	2,8	5,08	<1	0,2	0,13	<0,02	26,5
Pİ2	<0,1	<0,01	2,6	9,51	2	4,7	0,12	<0,02	51,1
Pİ3	<0,1	<0,01	2,0	1,47	2	0,3	0,13	0,02	3,3
PH1	<0,1	<0,01	2,3	5,95	1	0,8	0,12	5,17	30,9
PH2	<0,1	0,11	1,4	8,44	3	1,1	0,14	0,04	23,1
PH5	0,7	0,04	2,0	5,37	7	0,7	0,11	0,04	37,1
PH6	0,2	<0,01	1,6	6,62	3	0,3	0,20	1,55	3,4
PH3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PH4	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tablo 4.4. Bitki örneklerinden elde edilen As konsantrasyonunun diğer ülkelerle karşılaştırılması

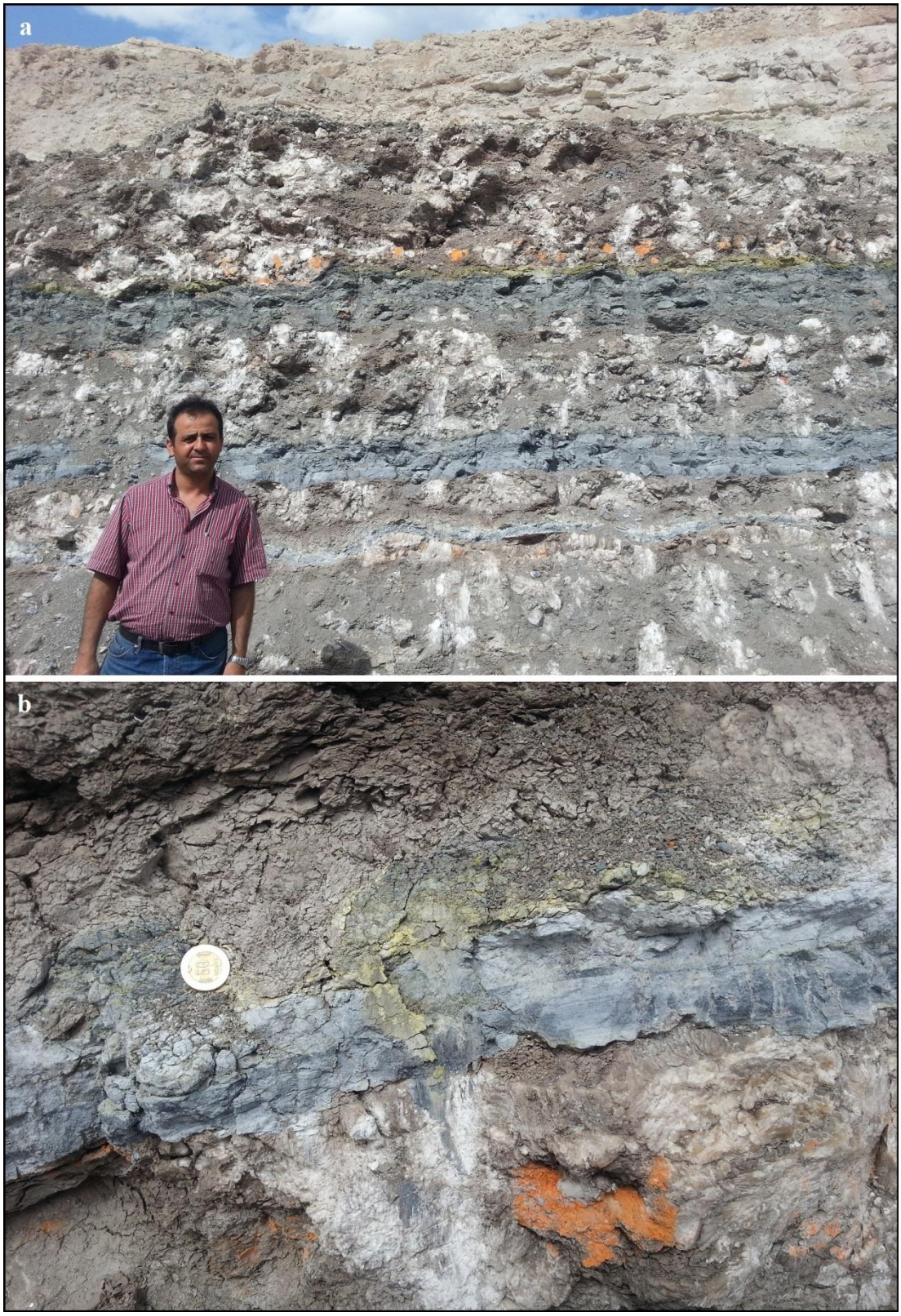
Kaynak	Örnek adedi	Ort. As, μg.kg^{-1}	Ülke
Bu çalışmada	17	300	Türkiye
Carbonell-Barrachina ve diğ.	14	114	Çin
Carbonell-Barrachina ve diğ.	5	125	ABD
Carbonell-Barrachina ve diğ.	5	162	Birleşik Krallık
Carbonell-Barrachina ve diğ.	7	85	İspanya

Tablo 4.5. Su örneklerinin ağır metal analizi sonuçları

Örnek kodu	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn
W1	**251,3**	0,07	0,7	5,9	<0,1	1,9	167,3	0,60	109,3
W2	**532,8**	<0,05	1,3	5,6	<0,1	5,7	98,2	3,45	12,1
W3	**14**	<0,05	<0,5	6,1	<0,1	0,5	55,0	0,57	15,7
W4	**242,9**	<0,05	0,8	17,0	<0,1	11,8	128,3	**11,25**	36,5
W5	**728,6**	<0,05	1,6	3,8	<0,1	0,4	37,7	3,01	4,3
W6	**80,8**	<0,05	1,2	8,4	<0,1	1,1	62,2	**8,89**	10,8
W7	**114**	<0,05	0,6	5,2	<0,1	0,2	70,6	0,07	10,9
W8	**146,6**	<0,05	<0,5	3,6	<0,1	<0,2	80,2	**9,05**	7,0
W9	**48,5**	0,07	2,5	6,7	<0,1	5,4	48,9	4,51	12,5
W10	**14,5**	<0,05	0,6	6,6	<0,1	0,4	129,8	0,81	8,7
W11	**86,4**	0,49	1,6	10,2	<0,1	1,5	74,2	0,47	319,8
W12	**428,6**	<0,05	0,6	4,0	<0,1	<0,2	62,5	0,93	8,5

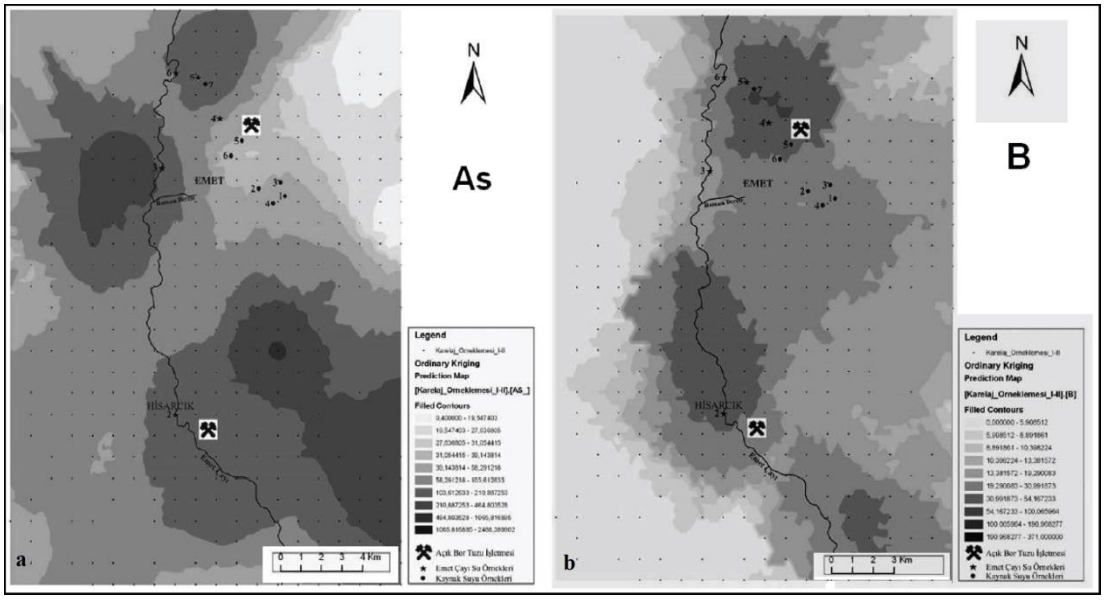
Tablo 4.5'de sulardaki ağır metal analizi sonuçları verilmiştir. Bu değerler Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı'nca belirlenen İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (Resmi Gazete, 2013) limit değerleriyle karşılaştırıldığı zaman sularda limit değerin ortalama 20 kat üzerinde As konsantrasyonu olduğu anlaşılmaktadır.

Bölgede daha önce uygulanmış olan çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda çalışma alanındaki toprakta ve sulardaki As kirliliğinin yüksek seviyelerde olduğu açıktır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi havzada As, Neojen birimleri içerisinde orpiment (As_2S_3) ve realgar (AsS) oluşumları şeklinde kendini göstermektedir (Özkul ve diğ., 2015).



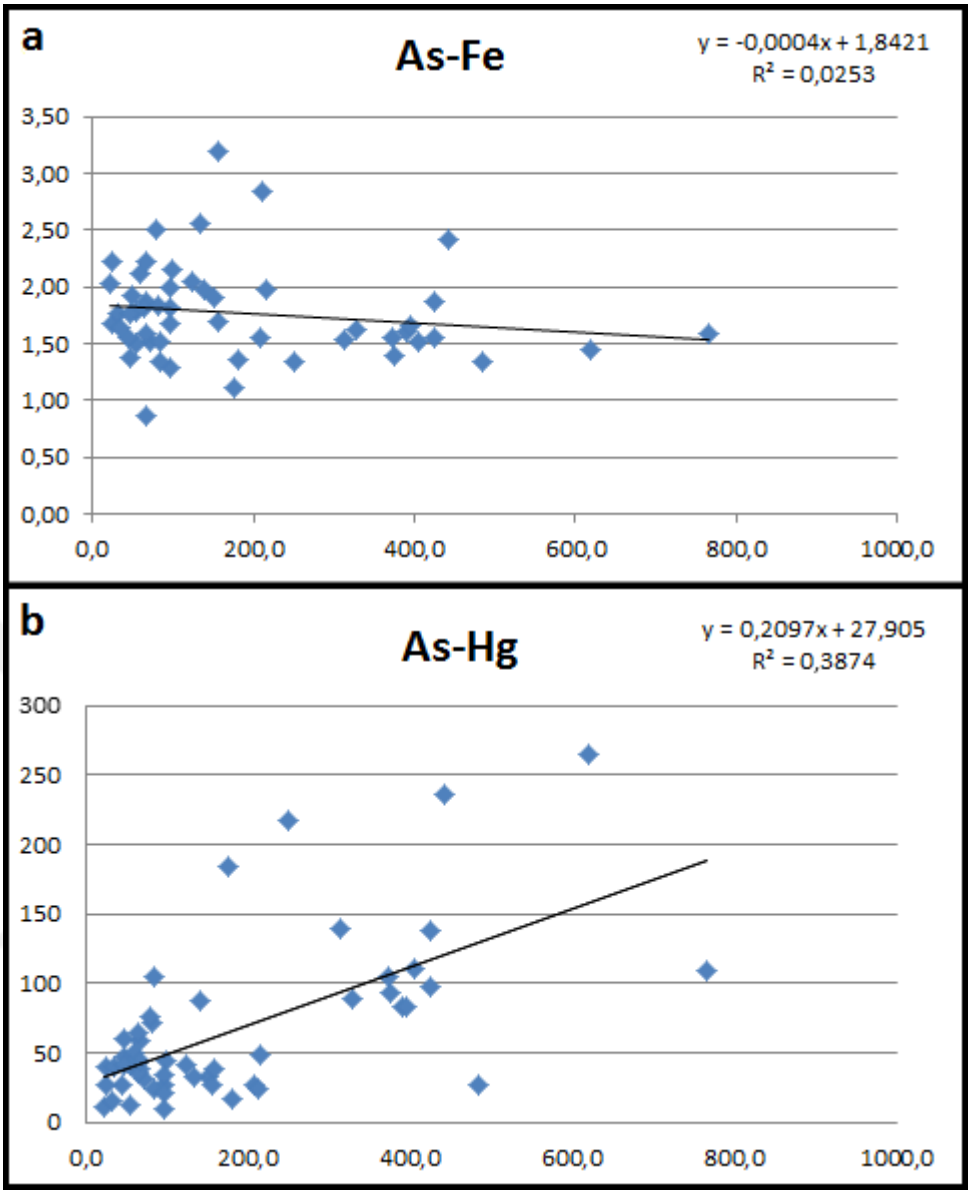
Şekil 4.2. Çalışma alanında rastlanan orpiment ve realgar oluşumları; a. insan ölçekli görüntü, b. bozuk para ölçekli görüntü (Özkul ve diğ., 2015)

Daha önce yapılmış olan çalışmalar doğrultusunda, bor mineralleri cevherleşmesinin bulunduğu Emet ve Hisarcık bölgesindeki yeraltı suyu ve toprak analizlerinde de yüksek As değerlerine rastlanmıştır (Çolak ve diğ., 2003). Tez çalışmasının giriş kısmında da belirtildiği gibi Emet ve Hisarcık ilçelerinde halen işletilmesi devam eden iki büyük bor açık maden işletmesi bulunmaktadır. Bu bor cevherlerinin As kirliliğiyle ilişkisi Özkul ve diğerlerinin 2015 yılında bölgede uygulamış oldukları çalışma sonucunda ortaya çıkardıkları konsantrasyon dağılım haritalarında da görülebilmektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Çalışma alanında; a. As konsantrasyonu dağılım haritası, b. B konsantrasyonu dağılım haritası. Konsantrasyon; açık gri renkli alandan koyu gri renkli alana doğru artış göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere yüksek As konsantrasyonu olan alanlar, yine yüksek konsantrasyona sahip olan B anomalisi görülen alanlarla benzerlik göstermektedir (Özkul ve diğ., (2011)'den uyarlanmıştır)

Çalışma alanı topraklarındaki As, Fe ve Hg konsantrasyonu değerleri üzerinden oluşturulan As-Fe ve As-Hg korelasyon analizinin sonucuna göre As ile Fe ve/veya Hg arasında bir pozitif veya negatif bir ilişki olmadığı anlaşılmıştır. Bu durum Özkul ve diğerlerinin 2011 yılında ortaya koyduğu bölgedeki As'in B ile ilişkisini doğrular niteliktedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. As-Fe ve As-Hg korelasyon analizi

Doğan ve diğerlerinin (2007) yapmış olduğu çalışmada Emet bor maden işletmelerine yakın mesafede bulunan İğdeköy köyünde (içme suyu As içeriği 8,9-9,3 mg/L) yaşayan halkta As kirliliğine bağlı cilt lezyonları kaydedilmiştir (Şekil 4.5). Bu durum, Çolak ve diğerleri (2003) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada B cevheri ile topraktaki ve sulardaki As kirliliğinin arasında doğru orantı olduğu sonucunu doğrular niteliktedir.



Şekil 4.5. Ağır metal maruziyetinin sonucu olarak bölge halkında gözlenen cilt lezyonları (Doğan ve diğ., 2005)

5. TARTIŞMALAR

Çalışma alanında yerleşim yerlerinde yaşayan insanların As ve diğer potansiyel toksik elementlere maruziyetini değerlendirmek için iki farklı senaryo hazırlanmıştır:

- Senaryo 1 (çocuk bireyler için maruziyet): 1-6 yaş arası çocuk bireylerde PTE'lere maruziyet soluma yoluyla olabildiği gibi yılda ortalama 180 gün olmak üzere günlük vakitlerinin bir kısmını oyun parklarında geçirirken istem dışı toprak yutma ve/veya toprak pika davranışı yoluyla da kirleticiye maruz kaldıkları bilinmektedir. Vücut ağırlıklarının düşük olması dolayısıyla çocuk bireyler ağır metal zehirlenmesinden yetişkinlere oranla çok daha fazla etkilenmektedirler (U.S.EPA, 2008). Söz konusu 1-6 yaş arası çocuk bireylerin 5 yıl boyunca günde ortalama 1 saat park-oyun alanlarında ve 23 saat kapalı ortamda (toprak yutma) vakit geçirmeleriyle beraber aynı anda, bölgede yetiştirilen buğdaylardan elde edilen ve günlük olarak belli miktarlarda tüketilen beyaz hamurlu ekmeğin ve içme suyu tüketimi yolları ile de PTE'lere kronik olarak maruz kaldıkları düşünülmektedir (URL-8).
- Senaryo 2 (yetişkin bireyler için maruziyet): Tarım alanlarında çalışan 16-60 yaş arasındaki tarım işçilerinin çalışma süreleri boyunca yılda ortalama 230 gün çalışma alanlarında PTE ile kirlenmiş toprağa maruz kaldıkları bilinmektedir (URL-8). Bu yetişkin bireylerin 44 yıllık maruziyet süreleri boyunca istem dışı toprak yutma ve buğdaylardan elde edilen ve günlük olarak belli miktarlarda tüketilen beyaz hamurlu ekmek ve içme suyu tüketimi yoluyla PTE'lere kronik olarak maruz kaldıkları düşünülmektedir.

5.1. Günlük Alım (CDI)

Kirleticinin insanlar tarafından ortalama günlük alım değerleri bu tezin Materyal ve Metod kısmında açıklanan Formül (3.1) yardımıyla hesaplanmıştır. Bu formüldeki konsantrasyon (C) değerleri örneklerin alındığı arazi tipine göre (tarım arazisi veya yerleşim yeri) toplam PTE konsantrasyon ortalamaları olarak hesaplanmıştır.

Ortalama vücut ağırlığı (BW) çocuk bireyler için 18,6 kg, yetişkin bireyler için ise 80 kg olarak hesaba alınmıştır (U.S.EPA, 2002; U.S.EPA, 2008). Averaj maruziyet zamanı çocuk bireyler ve yetişkin bireyler için sırasıyla 1825 gün ve 16060 gün olarak hesaba alınmıştır (U.S.EPA, 2002). Referans doz (RfD) As, Ni, Sb için sırasıyla 0,3 µg/kg.gün, 20 µg/kg.gün, 4 µg/kg.gün olarak hesaba alınmıştır. Maruziyet süresi (ED) 1-6 yaş arası çocuk bireyler ve 16-60 yaş arası yetişkin bireyler için sırasıyla 5 yıl ve 44 yıl'dır. Çocuk bireyler için günlük beyaz buğday ekmeği tüketimi ve içme suyu tüketimi sırasıyla 18500 mg/gün ve 327 mL/gün olarak, yetişkin bireyler için ise sırasıyla 28500 mg/gün ve 1043 mL/gün olarak hesaplanmıştır (URL-10; URL-11). Bireylerin kirletici ile kontak oranları (CR) ve maruziyet frekansları (EF) Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Bireyler için kontak oranları (CR) ve maruziyet frekansları (EF)

Yaş	Formül Bileşeni	Pika Davranışı	Toprak Yutma	Gıda Tüketimi	İçme Suyu Tüketimi
1-6	CR	1000 mg/gün	100 mg/gün	37 g/gün	327 mL/gün
	EF	180 gün	180 gün	365 gün	365 gün
16-60	CR	-	50 mg/gün	63 g/gün	1043 mL/gün
	EF	-	220 gün	365 gün	365gün

5.2. Risk Karakterizasyonu

Tablo 4.2'de verilen çalışma alanındaki yerleşim yerlerinden (park-oyun alanları ve okul bahçelerinden) alınan 19 adet toprak örneklerindeki As, Ni ve Sb PTE'lerinin ortalama konsantrasyonları üzerinden tamamlanan 1-6 yaş arası çocuk bireyler için istem dışı toprak yeme, pika davranışı, gıda ve su tüketimi maruziyeti üzerinden alım değerleri ve risk karakterizasyonu sonuçları Tablo 5.3'de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. 1-6 yaş arası çocuk bireyler için PTE alım değerleri ve risk karakterizasyonu

		Günlük Alım (µg/kg.gün)		Risk Karakterizasyonu	
Maruziyet Türü	PTE türü	Kanserojen	Kanserojen Olmayan	Kanserojen	Tehlike İndeksi
Toprak Yeme	As	3,04E-02	4,25E-01	4,55E-05	1,42E+00
	Ni	-	1,52E-01	-	7,60E-03

Tablo 5.3. (Devam) 1-6 yaş arası çocuk bireyler için PTE alım değerleri ve risk karakterizasyonu

Toprak Yeme	Sb	-	1,96E-02	-	4,90E-03
Pika Davranışı	As	3,04E-01	4,25E+00	4,55E-04	1,42E+01
	Ni	-	1,52E+00	-	7,60E-02
	Sb	-	1,96E-01	-	4,90E-02
Gıda Tüketimi	As	2,13E-02	2,98E-01	3,20E-05	9,95E-01
Su Tüketimi	As	2,51E-04	3,52E-03	3,77E-07	1,17E-02

Tablo 4.2'de verilen çalışma alanındaki tarım alanlarından alınan 26 adet toprak örneklerindeki As, Ni ve Sb PTE'lerinin ortalama konsantrasyonları üzerinden, yılda 220 gün olmak üzere günlük ortalama 6 saat çalıştıkları düşünülen 16-60 yaş arası tarım çalışanı yetişkin bireyler için istem dışı toprak yeme, gıda ve su tüketimi maruziyeti üzerinden alım değerleri ve risk karakterizasyonu Tablo 5.4'de gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Tarım alanlarında çalışan 16-60 yaş arası yetişkin bireyler için PTE alım değerleri ve risk karakterizasyonu

		Günlük Alım (µg/kg.gün)		**Risk Karakterizasyonu**	
Maruziyet Türü	**PTE Türü**	**Kanserojen**	**Kanserojen Olmayan**	**Kanserojen**	**Tehlike İndeksi**
Toprak Yeme	As	4,53E-02	7,21E-02	6,79E-05	2,40E-01
	Ni	-	2,28E-02	-	1,14E-03
	Sb	-	5,12E-03	-	1,28E-03
Gıda Tüketimi	As	4,05E-02	6,44E-02	6,07E-05	2,15E-01
Su Tüketimi	As	9,88E-04	1,57E-03	1,48E-06	5,24E-03

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma alanından alınan 53 adet toprak, 17 adet bitki ve 12 adet su olmak üzere toplamda 82 adet farklı numunelerin analizleri ve tamamlanan saha ve literatür araştırmaları sonucunda varılan sonuçlar şu şekildedir;

- Toprak örneklerinin tamamında As konsantrasyonu değerlerinin Türkiye Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nce (TKKY, 2010) belirlenen limit değerlerinin üzerinde olup, zaman zaman bu değerin ortalama 40 kat üzerine çıktığı, 32 adet toprak örneğinde Ni konsantrasyonunun ve 16 adet toprak örneğinde de Sb konsantrasyonunun limit değerlerin üzerinde olduğu anlaşılmıştır.
- Analiz edilen su örneklerinin tamamında As konsantrasyonunun Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı'nca belirlenen İnsani Tüketim Suları Hakkında Yönetmelik'e göre limit değerlerinin üzerinde olduğu anlaşılmıştır (Resmi Gazete, 2013).
- Toprak örneklerine uygulanan tane boyu analizi sonuçlarına göre toprağın siltli toprak olduğu sonucuna varılmıştır. Kil ve silt boyutlu taneler yüzey absorbsiyonu etkisinden dolayı metal iyonları üzerinde tutucu etki gösterdikleri bilindiği için topraklarda As'in daha az mobil olması beklenmektedir (Tablo 3.3).
- Toprak pH'ının 6,62 ile 7,55 arasında olduğu ölçülmüştür (Tablo 3.4). Topraktaki pH'ın nötrden asidiğe doğru gittikçe As mobilitesinin artacağı bilgisi dahilinde ölçülen pH değerlerinin çoğunluğunun 7 ve üzerinde olmasından dolayı pH'ları bakımından da topraktaki As mobilitesinin nispeten düşük olması beklenmektedir.
- Topraklardaki As türleri pH durumuna göre ele alındığı zaman topraktaki hakim As türlerinin $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ türü As olması beklenmektedir.
- Şekil 4.4'de As-Fe arasında pozitif veya negatif bir ilişki bulunamamış olması, Şekil 4.3'deki Ünlü ve diğerlerinin (2011) çalışmasında yayınlamış oldukları dağılım haritasındaki As-B pozitif ilişkisini doğrular niteliktedir.

- Toprak örneklerine uygulanan toplam organik karbon analizi sonuçlarına göre topraktaki inorganik karbon oranı genel bir kabul olarak inorganik karbon miktarının % 5 oranının altında olduğu durumlarda toprak "mineral toprak" olarak tanımlanabilir ve bu durumda topraktaki As mobilitesinin göreceli olarak düşük olması beklenmektedir (Tablo 3.5).
- Organik madde içeriğinin daha fazla olması beklenen ormanlık alanlardaki As konsantrasyonu ortalaması 202,7 $mg.kg^{-1}$ iken organik madde içeriğinin nispeten daha az olması beklenen yerleşim yerlerinde 160,3 $mg.kg^{-1}$ ve tarım alanlarında 191,3 $mg.kg^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Tablo 4.2). Bu durum bölgedeki As iyonlarının organik içeriklere daha bağlı olduğunu açıklar niteliktedir.
- X-ışını kırınımı ile analiz edilen kil türleri arasında As minerallerine rastlanmamıştır.
- Yerleşim yerleri için yapılan analizlerde örnek noktaları daha çok çocuk bireylerin maruziyeti odaklı olması dolayısıyla oyun park alanları ve okul bahçeleri olarak seçilmiştir. Çocuk bireylerin istem dışı toprak yeme yolu ile maruziyetleri sonucu As için risk karakterizasyonu sonucu elde edilen değer, genel bir kabul olan $1x10^{-6}$ değerini her iki yaş grubu için de çoğunlukla aşmaktadır. Aynı şekilde tarım alanlarında çalışan yetişkin bireyler için de seçilen noktalarda istem dışı toprak yeme maruziyeti üzerinden tamamlanan tüm risk karakterizasyonu değerleri bu kabulün çok üzerinde kalmaktadır. Bu iki yaş grubu için günlük yaşantılarında kanserojenik risk taşıyan değerlerde As'e maruz kaldıkları anlaşılmıştır. Gıda ve su tüketimi için yapılan risk karakterizasyonundan elde edilen veriler doğrultusunda bu iki yaş grubunun da kanser riskiyle karşı karşıya kaldıkları gözlenmiştir.
- Kanserojen olmayan risk için tehlike indeksi (HI) > 1 olduğu noktalardaki maruziyet sonucunda kanserojen riski olmayan fakat insan sağlığını hala ciddi şekilde tehdit eden bir tehlikenin var olduğu bilinmektedir. Bu değer birçok As maruziyeti noktalarında ve yer yer Ni ve Sb maruziyeti noktalarında da HI > 1 olarak hesaplanmıştır.
- Risk karakterizasyonu tamamlanan bu maruziyetlerin her biri ayrı ayrı kanser riski taşımaktadır. Bireylerin kanserojenik değerlerdeki As'e farklı yollardan kronik olarak maruz kaldıkları göz önünde bulundurulduğu zaman her iki yaş grubu için de kanser riskinin çok yüksek olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlar;

önceki yıllarda tamamlanmış olan çalışmalarda sunulan, bölgedeki cilt lezyonları vakalarının As zehirlenmesi kaynaklı olduğu sonucunu da doğrulamaktadır.

6.1. Öneriler

- Çalışma alanındaki maden işletmelerinin As mobilitesine etkisini anlamak amacıyla maden işletmelerinin çevreleyecek şekilde belirli aralıklarla toprak örnekleri toz yayılım durumu hesaplanmalı, gerekli analizler tamamlanmalıdır.
- Şekil 4.1'deki As konsantrasyonu dağılım haritasında da göründüğü gibi Kırgıl Köyü ve çevresinde diğer yerleşim yerlerine oranla oldukça yüksek As konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bölge halkı açısından ciddi bir risk olan bu durum toprak, bitki ve sularda daha fazla örnekleme yapılıp daha detaylı çalışılmasını gerektirmektedir.
- Sulardaki Pb kirliliğiyle ilgili net bir limit olmamasından dolayı bu çalışmada Pb ile ilgili risk karakterizasyonu yapılmamıştır. Pb için HI < 1 olduğu yerlerde dahi hala Pb sebepli kanser riski olabileceğinden dolayı çalışma alanı sularındaki Pb kirliliğiyle ilgili risk karakterizasyonunun tamamlanması tavsiye edilmektedir.
- Şekil 4.3'deki konsantrasyon dağılım haritalarından da görülebildiği gibi bölgedeki As, B ile birlikte bulunmaktadır. Bu açıdan çalışma alnında bulunan B madenlerinin çevresinde daha detaylı bir monitörleme çalışması yapılması bu madenlerin bölgedeki As dağılımını hangi ölçüde etkilediğini anlamak açısından önemlidir.
- Bölgedeki toprak, bitki ve sularda çok yüksek seviyelerde As bulunmasından dolayı bölge halkından kan, saç, tırnak vb. gibi As depolanabilen kısımlardan örnekler alınarak bu örneklerdeki As değerleri üzerinden çok daha hassas bir risk karakterizasyonu çalışması yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

Abernathy C. O., Thomas D. J., Calderon R. L., Health Effects and Risk Assessment of Arsenic, *The Journal of Nutrition,* 2003, **133**(5) 1536-1538.

Ahmad S., Kitchin K. T., Cullen W. R., Arsenic Species That Cause Release of Iron from Ferritin and Generation of Activated Oxygen, *Archives of Biochemistry and Biophysics,* 2000, **382**(2), 195-202.

Carbonell-Barrachina A. A., Wu X., Ramirez-Gandolfo A., Norton G. J., Burlo F., Deacon C., Meharg A. A., Inorganic Arsenic Contents in Rice-Based Infant Foods From Spain, UK, China and USA, *Environmental Pollution,* 2012, **163**(2), 77-83.

CCME, Canadian Soil Quality Guidelines fort he Protection of Environmental and Human Health, *Canadian Council of Ministers of the Environment,* QC, 1999.

Chen Y. C., Lin-Shiau S. Y., Lin J. K., Involvement of Reactive Oxygen Species and Caspase III Activation in Arsenite-Induced Apoptosis, *Journal of Callular Physiology,* 1998, **177**(2), 324-333.

Chou W. C., Hawkings A. L., Barrett J. F., Griffin C. A., Dang C. V., Arsenic Inhibition of Telomerase Transcription Leads to Genetic Instability, *The Journal of Clinical Investigation,* 2001, **108**(10), 1541-1547.

Chowdhury U. K., Biswas B. K., Chowdhury T. R., Samanta G., Mandal B. K., Quamruzzaman G. Q., Chakraborti D., Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Bengal, India, *Environmental Health Perspectives,* 2000, **108**(5), 393-397.

Çolak M., Demirci Ü., Tarcan G., The Effects of Colemanite Deposits on the Arsenic Concentrations of Soil and Ground Water in İgdekoy-Emet, Kütahya, Turkey, *Water, Air, and Soil Pollution,* 2003, **149**(3), 127-143.

Doğan M., Doğan A. U., Arsenic Mineralization, Source, Distribution, and Abundance in the Kutahya Region of the Western Anatolia, Turkey, *Environmental Geochemistry and Health,* 2007, **29**(2), 119-129.

Doğan M., Doğan A. U., Çelebi C., Barış Y. I., Geogenic Arsenic and a Survey of Skin Lesions in the Emet Region of Kutahya, Turkey, *Indoor and Built Environment,* 2005, **14**(6), 533-536.

Dudka S., Miller W. P., Accumulation of Potentially Toxic Elements in Plants and Their Transfer to Human Food Chain, *Journal of Environmental Science and Helath,*1999, **34**(4), 681-708.

Duker A. A., Carranza E. J. M., Hale M., Arsenic Geochemistry and Health, *Environmental International,* 2005, **31**(5), 631-641.

Freddo A., Cai C., Reid B. J., Environmental Contextualisation of Potential Toxic Elements and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biochar, *Environmental Pollution*, 2012, **171**(4), 18-24.

Gebel T., Confounding Variables in the Environmental Toxicology Arsenic, *Toxicology*, 2000, **144**(1), 155-162.

Goyer R. A., Clarkson T. W., *Toxic Effects of Metals*, 5th Edition, McGraw-Hill Health Professions Division, Amsterdam, 1996.

Graeme K. A., Pollack C. V., Heavy Metal toxicity, Part I: Arsenic and Mercury, *The Journal of Emergency Medicine*, 1998, **16**(1), 45-46.

Green K., Broome L., Heinze D., Johnston S., Long Distance Transport of Arsenic by Migratin Bogong Moths From Agricultural Lowlands to Mountain Ecosystems, *Victorian Naturalist*, 2001, **118**(4), 112-116.

Guney M., Zagury G. J., Dogan N., Onay T. T., Exposure Assessment and Risk Characterization From Trace Elements Following Soil Ingestion by Children Exposed to Playgrounds, Parks and Picnic Areas, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **182**(1), 656-664.

Gupta S. K., Chen K. Y., Arsenic Removal by Adsorption, *Water Pollution Control Federation*, 1978, **50**(6), 493-506.

Haktanır K., Arcak S., *Çevre Kirliliği,* İlk basım, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ankara, 1998.

Hamurcu M., Özaytekin H. H., Mikailsoy F. D., Gezgin S., Bazı Kil Tiplerinin Bos Adsorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi, *S. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi,* 2003, **17**(31), 41-47.

He Z., Shentu J., Yang X., Baligar V.C., Zhang T., Stofella P.J., Heavy Metal Contamination of Soils: Sources, Indicators, and Assessment, *Journal of Environmental Indicators*, 2015, **9**(2), 17-18.

Heintz A., Reinhardt G. A., *Chemie und Umwelt*, 4. Aktualisierte und Erweiterte Auflage, Springer Berlin Hieldberg, Vieweg, 1996.

Higdon J., *An Evidence-Based Approach to Vitamins and Minerals Health Benefits and Intake Recommendations*, Thieme Medical Publishers Inc., New York, U.S.A., 2003.

IRIS CASRN 7440-38-2, Arsenic Inorganic, *U. S. Environmental Protection Agency*, Washington, 1991.

Tong J., Guo H., Wei C., Arsenic contamination of the soil–wheat system irrigated with high arsenic groundwater in the Hetao Basin, Inner Mongolia, China, *Science of the Total Environment*, 2014, **496**(3), 479-487.

Joseph T., Dubey B., McBean E. A., Human Health Risk Assessment from Arsenic Exposures in Bangladesh, *Science of the Total Environment,* 2015, **527**(2), 552-560.

Kaptan E., Türkiye Madencilik Tarihine Ait Kütahya-Gümüşköy ve Yöresini Kapsayan Buluntular, *Maden Tetkik ve Arama Ensitüsü Dergisi,* 1982, **97**(98), 140-147.

Kim K. W., Bang S., Zhu Y., Meharg A. A., Bhattacharya P., Arsenic Geochemistry, Transport Mechanism in the Soil–Plant System, Human and Animal Health Issues, *Environment International,* 2009, **35**(3), 453-454.

Korte M. S., Fernando Q., A review of Arsenic (III) in Groundwater, *Critical Reviews in Environmental Control,* 2009, **21**(1), 1-39.

Lin Z., Puls R. W., Adsorption, Desorption and Oxidation of Arsenic Affected by Clay Minerals and Aging Process, *Environmental Geology,* 2000, **39**(7) 753-759.

Liu C. P., Luo C. L., Gao Y., Li F. B., Lin L. W., Wu C. A., Li X. D., Arsenic Contamination and Potential Health Risk Implications at an Abandoned Tungsten Mine, Southern China, *Environmental Pollution,* 2010, **158**(3), 820-826.

Mandal B. K., Suzuki K. T., Arsenic Round the World: A Review, *Talanta,* 2002, **58**(1), 201-235.

Mitchell J. K., Soga K., *Fundamentals of Soil Behaviour,* 3rd Edition, John Wiley & Sons Hoboken, N. J., 2005.

Özkul C., Çiftçi E., Köprübaşı N., Tokel S., Savaş M., Geogenic Arsenic Anomalies in Soils and Stream Waters of Neogene Emet Basin (Kutahya-Western Turkey), *Environmental Earth Sciences,* 2015, **73**(10), 6117-6130.

Özkul C., Tokel S., Savaş M., Emet (Kütahya) Neojen Havzası Topraklarında Saptanan Jeojenik Arsenik ve Antimon Anomalileri, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 2011, **25**(7), 91-102.

Polizzotto M. L., Harvey C. F., Sutton S. R., Fendorf S., Processes Conductive to the Release and Transport of Arsenic into Aquifers of Bangladesh, *National Academy of Sciences of the United States of America***,** 2005, **102**(52), 18819-18823.

Sadiq M., Arsenic Chemistry in Soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations, Watel; Air, and Soil Pollution 1997, **93**(1-4), 117-136.

Selene C. H., Chou J., De Rosa C. T., Case Studies-Arsenic, *International Journal of Hygiene and Environmental Health,* 2003, **206**(4-5), 381-386.

Smedley P. L., Kinniburgh D. G., A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters, *Applied Geochemistry,* 2002, **17**(5), 517-568.

Smedley P. L., Kinniburgh D. G., A review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters, *Aplied Geochemistry,* 2002, **17**(5), 517-568.

Smith A. H., Hopenhayn-Rich C., Bates M. N., Goeden H. M., Hertz-Picciotto I., Duggan H. M., Wood R., Kosnett M. J., Smith M. T., Cancer Risks from Arsenic in Drinking Water, *Environmental Health Perspectives,* 1992, **97**(4), 259-267.

TKKY 27605, Türkiye Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik, *Türkiye Cumhuriyeti Çevre ve Ormancılık Bakanlığı,* Ankara, 2010.

Tok H. H., *Çevre Kirliliği,* Anadolu Matbaası, İstanbul, 404, 1997.

Ünlü İ. M., Bilen M., Gürü M., Kütahya-Emet Bölgesi Yeraltı Sularında Bor ve Arsenik Kirliliğinin Araştırılması, *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi,* 2011, **26**(4), 753-760.

Wang S., Mulligan C. N., Occurrence of Arsenic Contamination in Canada: Sources, Behavior and Distribution, *Science of the Total Environment,* 2006, **366**(2), 701-721.

Wang T. S., Kuo C. F., Jan K. Y., Huang H., Arsenite Induces Apoptosis in Chinese Hamster Ovary Cells by Generation of Reactive Oxygen Species, *Journal of Cellular Physiology,* 1996, **169**(2), 256-268.

WHO, Guidelines for Drinking-water Quality (Vol. 1), Incorporating First and Second Addenda to Third Edition, *World Health Organization,* Washington, 2008.

WHO/IARC, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, *World Health Organization,* Lyons, France, 1990.

Wuana R. A., Okieimen F. E., Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, *International Scholarly Research Network (ISRN Ecology)*, DOI: 10.5402/2011/402647.

Yenial Ü., Sulardan Arseniğin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012, 310685.

URL-1, https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/survey/?cid=nrcs142p2_05167/, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-2, https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?k=undefined&m=KUTAHYA, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-3, https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?D4972+13, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-4, https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-5, https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-6, http://web.harran.edu.tr/cevre/tr/egitim/lisans-ders-notlari/, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-7, http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7510&MevzuatIliski=0, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-8, https://scholar.google.com/scholar?hl=en&q=U.K.EA.+2009.+Updated+Technical+Background+to+the+CLEA+Model,+SC050021/SR3,+Environment+Agency+Bristol,+UK, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-9, https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/rags_a.pdf, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-10, https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=12464, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-11, https://ofmpub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=484738, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

URL-12, dergipark.gov.tr/download/article-file/320367, (Ziyaret tarihi: 27 Haziran 2017).

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Karatas T.,** Guney M., Ozkul C., Akyol N. H., Acar R. U., Arsenic Contamination in Soil in Emet-Kutahya Basin (Turkey) and Risk Characterization for Human Exposure, *3. International Conference on Engineering and Natural Science (ICENS)*, Budapest, Hungary, 3-7 May 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Antalya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2010 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında Jeoloji Mühendisi olarak mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Uygulamalı Jeoloji Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimini 2016 yılında iki dönemliğine Erasmus öğrenci değişimi programıyla gittiği Çek Cumhuriyeti Charles University'de tamamladı.